

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica**



**PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES  
COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA  
REFORZADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO PARA  
APLICACIONES TECNOLÓGICAS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Germán Morales Antigüedad**

Bajo la dirección de los doctores  
María Isabel Barrena Pérez, José María Gómez de Salazar y Caso de los  
Cobos

**Madrid, 2008**

- **ISBN: 978-84-692-2929-3**

## **Tesis Doctoral**

# **PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORZADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO PARA APLICACIONES TECNOLÓGICAS**

**GERMÁN MORALES ANTIGÜEDAD**

**MADRID, 2008**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

**PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE  
MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA  
REFORZADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO  
PARA APLICACIONES TECNOLÓGICAS**

Memoria que, para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas, presenta  
Germán Morales Antigüedad

**MADRID, 2008**

**DIRECTORES:**  
**MARÍA ISABEL BARRENA PÉREZ**  
**JOSÉ MARÍA GÓMEZ DE SALAZAR Y CASO DE LOS COBOS**

Dña. **María Isabel Barrena Pérez**, Profesora Titular del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y

D. **José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos**, Catedrático del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

Certifican:

Que D. Germán Morales Antigüedad, Ingeniero de Materiales, ha realizado bajo su dirección, en el departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, el trabajo que con el título **“Procesado Y Caracterización De Materiales Compuestos De Matriz Polimérica Reforzados Con Nanofibras De Carbono Para Aplicaciones Tecnológicas”** constituye su memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, reuniendo a su juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a todos los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente certificado en Madrid, a 15 de septiembre de 2008.

Fdo. María Isabel Barrena Pérez

Fdo. José María Gómez de Salazar y  
Caso de los Cobos



## ÍNDICE

<b>1. Objetivos.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción teórica.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Nanofibras de carbono.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Definición de nanofibras y nanotubos de carbono.....	4
2.1.2. Mecanismos de crecimiento de nanofibras y nanotubos de carbono.....	8
2.1.3. Procesos de fabricación de fibras, nanotubos y nanofibras de carbono.....	14
2.1.3.1. <i>Fabricación de fibras y nanotubos de carbono.</i> .....	14
2.1.3.2. <i>Fabricación de nanofibras de carbono en fase vapor sobre sustrato.</i> .....	14
2.1.3.3. <i>Fabricación de nanofibras de carbono en fase vapor por la técnica del catalizador flotante.</i> .....	16
2.1.4. Post-tratamientos de nanofibras de carbono.....	19
2.1.4.1. <i>Purificación.</i> .....	19
2.1.4.2. <i>Funcionalización.</i> .....	21
2.1.4.3. <i>Activación química.</i> .....	24
2.1.5. Aplicaciones de las nanofibras de carbono.....	25
2.1.5.1. <i>Aditivo para conferir conductividad eléctrica en materiales poliméricos.</i> .....	26
2.1.5.2. <i>Aditivo para mejorar las propiedades mecánicas de matrices poliméricas y problemas relacionados con el coeficiente de expansión térmica.</i> .....	29
2.1.5.3. <i>Utilización en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía.</i> .....	30
2.1.5.4. <i>Aplicaciones futuras.</i> .....	32
<b>2.2. Materiales compuestos.....</b>	<b>35</b>
2.2.1. Matrices poliméricas.....	37
2.2.2. Fibras de refuerzo y sus tipos.....	40
2.2.2.1. <i>Fibra de vidrio como refuerzo.</i> .....	42
2.2.2.2. <i>Fabricación de la fibra de vidrio.</i> .....	44
2.2.2.3. <i>Aplicaciones de la fibra de vidrio.</i> .....	45
<b>2.3. Fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica.....</b>	<b>47</b>
2.3.1. Procesos de molde abierto.....	48
2.3.1.1. <i>Plásticos reforzados con fibra de vidrio (GRP).</i> .....	49
2.3.1.2. <i>Gel-coats.</i> .....	52
2.3.2. Procesos de molde cerrado.....	55
2.3.2.1. <i>Pultrusión.</i> .....	55
2.3.2.2. <i>Moldeo por Compresión de Semielaborados: SMC.</i> .....	56
2.3.2.3. <i>Moldeo por Transferencia de Resina.</i> .....	59
2.3.3. Factores clave en el procesado.....	63
2.3.3.1. <i>Dispersión e interacción CNT-CNF/polímero.</i> .....	64
2.3.3.2. <i>Relación de aspecto.</i> .....	66

<b>3. Procedimiento experimental.</b>	<b>69</b>
<b>3.1. Material compuesto resina - CNF</b>	<b>71</b>
3.1.1. Materiales de partida.	71
3.1.1.1. <i>Resina de poliéster insaturado.</i>	71
3.1.1.2. <i>Nanofibras de carbono.</i>	73
3.1.2. Preparación de las muestras.	76
3.1.2.1. <i>Agitación mecánica.</i>	77
3.1.2.2. <i>Molituración con equipo Torusmill.</i>	80
3.1.3. Caracterización mecánica.	82
3.1.3.1. <i>Ensayo de flexión a tres puntos y de adhesión.</i>	82
3.1.3.2. <i>Ensayo de tracción indirecta.</i>	84
3.1.3.3. <i>Ensayo de impacto.</i>	89
3.1.4. Medida de la resistividad eléctrica.	89
3.1.5. Caracterización microestructural.	90
<b>3.2. Material compuesto Resina-CNF-Fibra de vidrio obtenido en molde abierto.</b>	<b>92</b>
3.2.1. Materiales de partida.	92
3.2.2. Preparación de las muestras.	94
3.2.2.1. <i>Material compuesto con fibra de vidrio en polvo.</i>	94
3.2.2.2. <i>Material compuesto con fibra de vidrio corta.</i>	95
3.2.3. Caracterización mecánica.	96
3.2.4. Medida de la resistividad eléctrica.	96
3.2.5. Caracterización microestructural.	97
<b>3.3. Material compuesto Resina - CNF - Fibra de vidrio obtenido mediante laminado manual.</b>	<b>98</b>
3.3.1. Materiales de partida.	98
3.3.2. Preparación de las muestras.	99
3.3.2.1. <i>Material compuesto laminado con fibra de vidrio por el método de contacto.</i>	99
3.3.2.2. <i>Material compuesto laminado con fibra de vidrio con bolsa de vacío.</i>	102
3.3.3. Caracterización mecánica.	103
3.3.3.1. <i>Ensayo de flexión a tres puntos.</i>	103
3.3.3.2. <i>Ensayo de tracción uniaxial.</i>	104
3.3.4. Medida de la resistividad eléctrica.	105
<b>3.4. Material compuesto obtenido por termoconformado (SMC).</b>	<b>106</b>
3.4.1. Fabricación de SMC.	106
3.4.2. Materiales de partida.	108
3.4.2.1. <i>Pasta madre.</i>	108
3.4.2.2. <i>Resina de poliéster insaturado.</i>	109
3.4.2.3. <i>Fibra de vidrio.</i>	109

3.4.3.	Preparación de las muestras.	110
3.4.3.1.	<i>Procedimiento realizado en el laboratorio.</i>	110
3.4.3.2.	<i>Procedimiento realizado en ASTAR S.A.</i>	115
3.4.4.	Ensayos realizados.	117
<b>3.5.</b>	<b>Material compuesto obtenido mediante inyección RTM.</b>	<b>119</b>
3.5.1.	Materiales de partida.	119
3.5.1.1.	<i>Resina de poliéster insaturado.</i>	119
3.5.1.2.	<i>Fibra de vidrio.</i>	120
3.5.2.	Fabricación de material compuesto mediante inyección RTM.	120
3.5.2.1.	<i>Descripción y funcionamiento del equipo.</i>	120
3.5.2.2.	<i>Muestras preparadas.</i>	123
3.5.3.	Ensayos realizados.	124
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión.</b>	<b>127</b>
<b>4.1.</b>	<b>Estudio del material compuesto Resina – CNF.</b>	<b>128</b>
4.1.1.	Caracterización del material compuesto preparado por agitación mecánica.	128
4.1.1.1.	<i>Ensayo de flexión a tres puntos del material compuesto.</i>	128
4.1.1.2.	<i>Ensayo de tracción indirecta del material compuesto.</i>	129
4.1.1.3.	<i>Ensayo de impacto del material compuesto.</i>	130
4.1.1.4.	<i>Caracterización microestructural del material compuesto: fractura.</i>	131
4.1.1.5.	<i>Determinación de la resistividad eléctrica del material compuesto.</i>	134
4.1.1.6.	<i>Desarrollo y estudio del gel-coat.</i>	135
4.1.2.	Caracterización del material compuesto preparado por molturación con equipo Torusmill.	139
4.1.2.1.	<i>Ensayo de flexión a tres puntos.</i>	139
4.1.2.2.	<i>Ensayo de impacto.</i>	143
4.1.2.3.	<i>Caracterización microestructural del material compuesto: fractura.</i>	145
4.1.2.4.	<i>Determinación de la resistividad eléctrica del material compuesto.</i>	147
<b>4.2.</b>	<b>Estudio del material co mpuesto Resina-CNF-Fibra de vidrio obtenido en molde abierto.</b>	<b>149</b>
4.2.1.	Caracterización del material compuesto con fibra de vidrio en polvo.	149
4.2.1.1.	<i>Ensayo de flexión a tres puntos.</i>	149
4.2.1.2.	<i>Ensayo de tracción indirecta.</i>	151
4.2.1.3.	<i>Ensayo de impacto.</i>	152
4.2.1.4.	<i>Caracterización microestructural del material compuesto: fractura.</i>	153
4.2.2.	Caracterización del material compuesto con fibra de vidrio corta.	155
4.2.2.1.	<i>Ensayo de flexión a tres puntos.</i>	155

4.2.2.2. Caracterización microestructural del material compuesto: fractura.....	157
4.2.3. Determinación de la resistividad eléctrica de los materiales compuestos fabricados con FVP y FVC.....	159
<b>4.3. Material compuesto Resina – CNF – Fibra de vidrio obtenido mediante laminado manual.....</b>	<b>161</b>
4.3.1. Caracterización del laminado con fibra de vidrio por el método de contacto.....	161
4.3.1.1. Ensayo de flexión a tres puntos.....	161
4.3.1.2. Ensayo de tracción uniaxial.....	162
4.3.2. Caracterización del laminado con fibra de vidrio mediante bolsa de vacío.....	164
4.3.2.1. Ensayo de flexión a tres puntos.....	165
4.3.2.2. Ensayo de tracción uniaxial.....	167
4.3.3. Medida de la resistividad eléctrica de los laminados fabricados. ....	170
<b>4.4. Estudio del material compuesto SMC.....</b>	<b>173</b>
4.4.1. Ensayos previos para la obtención de SMC.....	173
4.4.1.1. Evaluación de las propiedades mecánicas.....	174
4.4.1.2. Caracterización microestructural.....	177
4.4.2. Estudio del material compuesto SMC LP reforzado con nanofibra de carbono.....	179
4.4.2.1. Condiciones para el mezclado de la pasta conductiva. ....	179
4.4.2.2. Estudio para la fluidificación de resina+pasta madre para facilitar la dispersión de CNF.....	180
4.4.2.3. Evaluación de propiedades mecánicas.....	182
4.4.2.4. Medidas de resistividad eléctrica superficial.....	185
4.4.2.5. Medidas de resistividad eléctrica volumétrica.....	189
4.4.2.6. Caracterización microestructural.....	190
<b>4.5. Estudio del material compuesto obtenido por inyección RTM.....</b>	<b>195</b>
4.5.1. Estudio macroestructural y defectología.....	195
4.5.2. Caracterización mecánica de los materiales compuestos RTM. ....	196
4.5.2.1. Ensayo de flexión a tres puntos.....	197
4.5.2.2. Ensayo de tracción uniaxial.....	199
4.5.2.3. Comparación de propiedades mecánicas entre los materiales compuestos obtenidos por el proceso RTM y laminado manual.....	200
4.5.2.4. Análisis de superficies de fractura.....	203
4.5.3. Medidas de resistividad eléctrica volumétrica y superficial. ....	206
<b>5. Desarrollo de prototipos .....</b>	<b>209</b>
<b>6. Conclusiones. ....</b>	<b>219</b>
<b>7. Bibliografía. ....</b>	<b>225</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>239</b>

## **1. OBJETIVOS**

La obtención de materiales compuestos de matriz polimérica capaces de conducir la electricidad, puede generar un amplio espectro de aplicaciones en las que en la actualidad se deben utilizar metales (por su conductividad intrínseca), o matrices plásticas cargadas con gran cantidad de aditivos para conseguir una mínima conductividad. Estas aplicaciones estarían dirigidas principalmente a la industria del transporte donde disminución de peso en los componentes se traduce en importantes beneficios económicos durante la fabricación y puesta en servicio.

El objetivo de este trabajo de investigación es el desarrollo de materiales compuestos conductores de matriz polimérica con resina de tipo poliéster y nanofibras de carbono (Grupo Antolín NanoFibras, GANF).

Los objetivos del trabajo de investigación de esta tesis doctoral se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Fabricación de material compuesto matriz polimérica (poliéster) reforzado con GANF utilizando distintos métodos de dispersión de la carga en la matriz. Caracterización de sus propiedades mecánicas y eléctricas.
2. Fabricación de recubrimientos conductores (Gel-Coat). Caracterización eléctrica y pruebas de adherencia.
3. Fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de vidrio y GANF.
  - a) Fibra de vidrio corta y en polvo.
  - b) Mat y tejido en laminados.
  - c) Caracterización mecánica y eléctrica.

En este trabajo se fabricarán primero materiales compuestos utilizando procesos sencillos de forma manual. A continuación se estudiará la posibilidad de aplicación de estos materiales a procesos industriales más complejos:

4. Fabricación de materiales compuestos conductores mediante el proceso de termoconformado de preimpregnados (SMC).
5. Fabricación de materiales compuestos conductores por el método de transferencia de resina a un molde (RTM).

## **2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA**



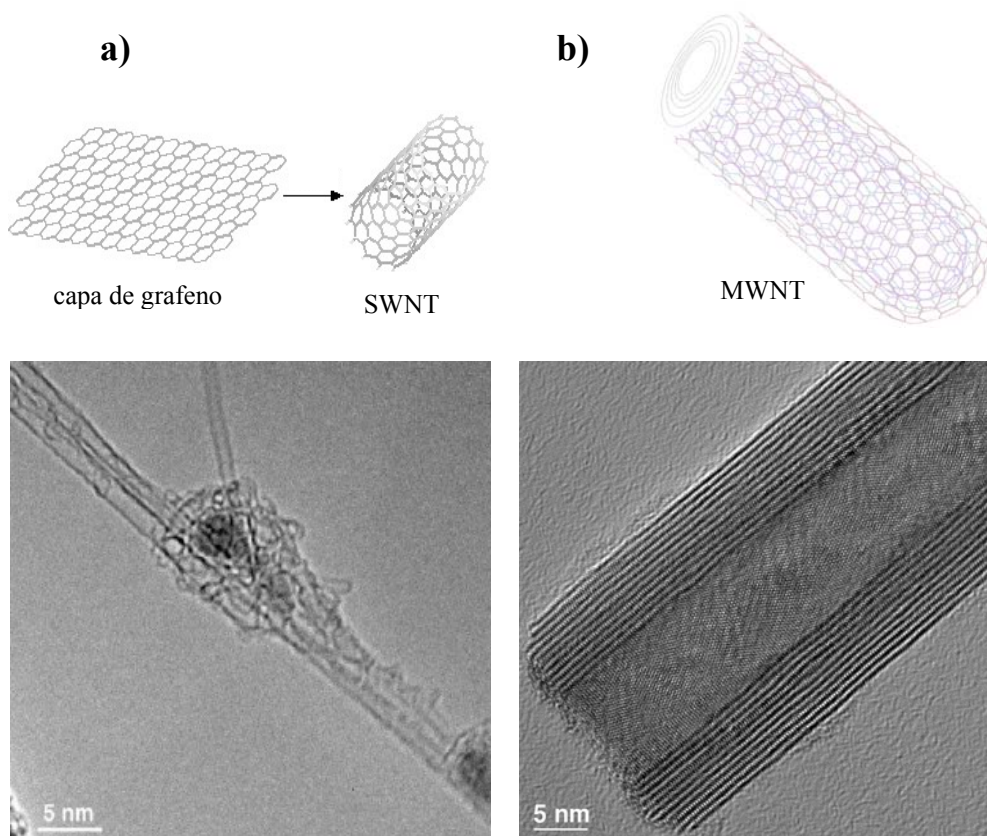
## **2.1 Nanofibras de carbono**

### **2.1.1. Definición de nanofibras y nanotubos de carbono**

El estudio de los materiales nanocarbonosos, nanotubos y nanofibras de carbono ha atraído una atención considerable en los últimos años debido a sus extraordinarias propiedades físicas y químicas, y a la gran amplitud y versatilidad de sus potenciales aplicaciones [1]. Los filamentos de carbono son producidos desde hace tiempo como consecuencia de la interacción de diferentes catalizadores con hidrocarburos en fase gaseosa [2-4]. Sin embargo, el interés sobre este tipo de materiales sufrió un considerable impulso a raíz del descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple, MWNT, por Iijima en 1991 [5] y de los nanotubos de carbono de pared simple, SWNT, en 1993 [6,7]. Desde entonces, y debido a las excelentes propiedades de estos materiales, los nanotubos y las nanofibras de carbono (CNF) son una de las áreas más activas de investigación en nanociencia y nanotecnología.

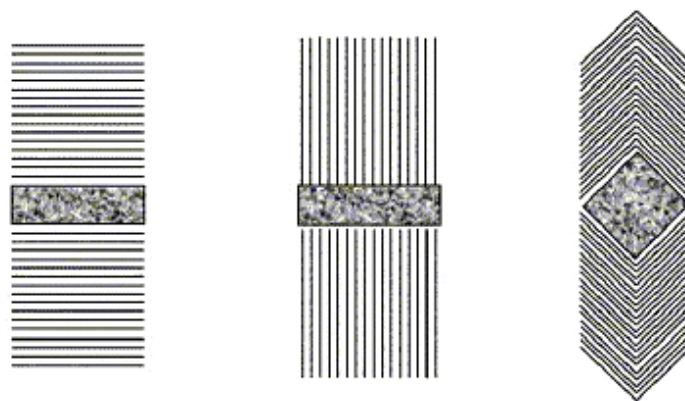
Desde un punto de vista estructural, los filamentos nanocarbonosos se pueden clasificar como nanotubos y nanofibras de carbono. Idealmente, los nanotubos pueden describirse como capas de grafeno enrolladas para formar cilindros, bien de pared simple, SWNT, o bien de pared múltiple formando cilindros concéntricos, MWNT. En la *Figura 2.1* se muestra la estructura de ambos tipos de nanotubos de carbono [8].

El diámetro interno de los SWNT varía entre 0,4 y 2,4 nm y la longitud desde pocas micras a varios milímetros. Los MWNT pueden considerarse como SWNT concéntricos, de diámetro creciente y dispuestos coaxialmente. El número de capas de los MWNT está entre 2 y 50, de forma que el diámetro externo de estos materiales puede alcanzar hasta más de 10 nm. La distancia entre las paredes concéntricas es de aproximadamente 0,34 nm, similar a la distancia que existe entre las capas de una estructura tridimensional de grafito [1].



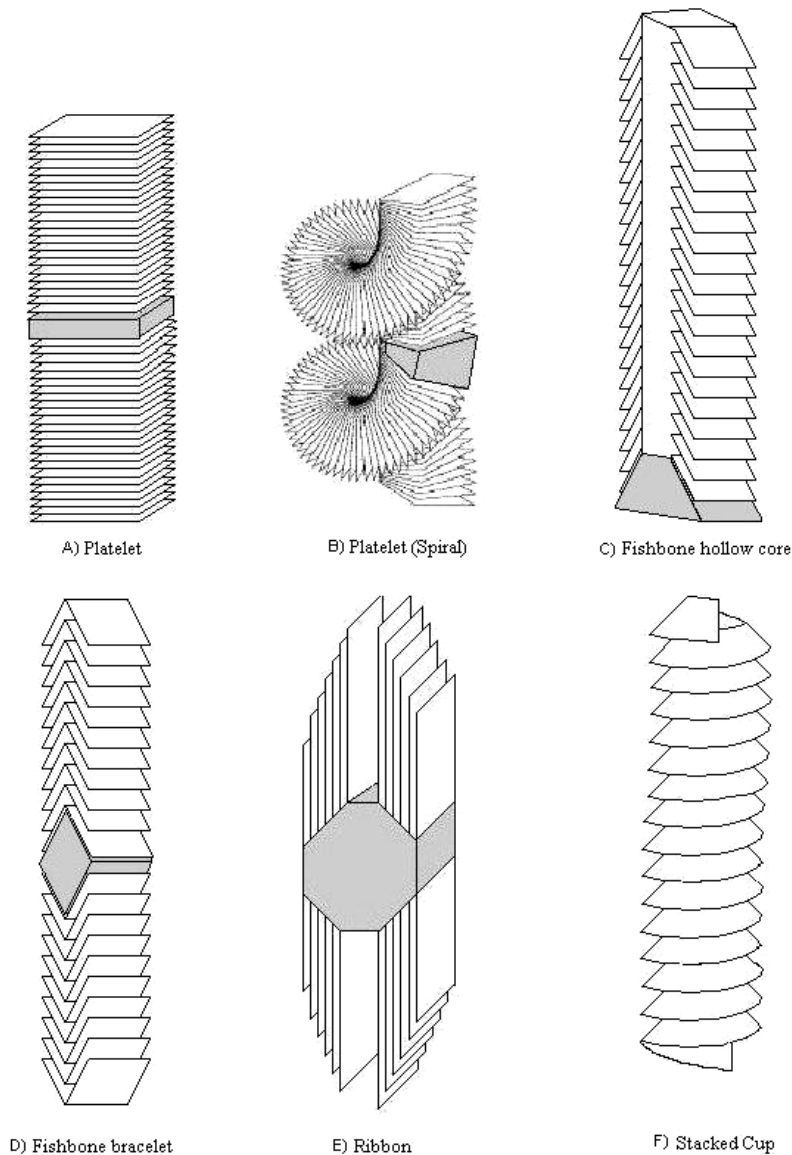
*Figura 2.1. Estructura de los nanotubos de carbono (a) de pared simple y (b) de pared múltiple[8].*

Por otro lado existen varios tipos de CNF, pudiéndose diferenciar en primer lugar entre nanofibras huecas y nanofibras sólidas o macizas. Existen tres tipos de CNF sólidas dependiendo de la disposición de las capas de grafeno que las constituyen, como puede ser observado en los modelos bidimensionales de la *Figura 2.2*: (1) disposición perpendicular con respecto a la dirección longitudinal de la nanofibra, (2) disposición paralela y (3) disposición oblicua.



*Figura 2.2. Disposiciones de las capas de grafeno en las nanofibras de carbono: perpendicular, paralela y oblicua, con respecto a la dirección longitudinal [9, 4].*

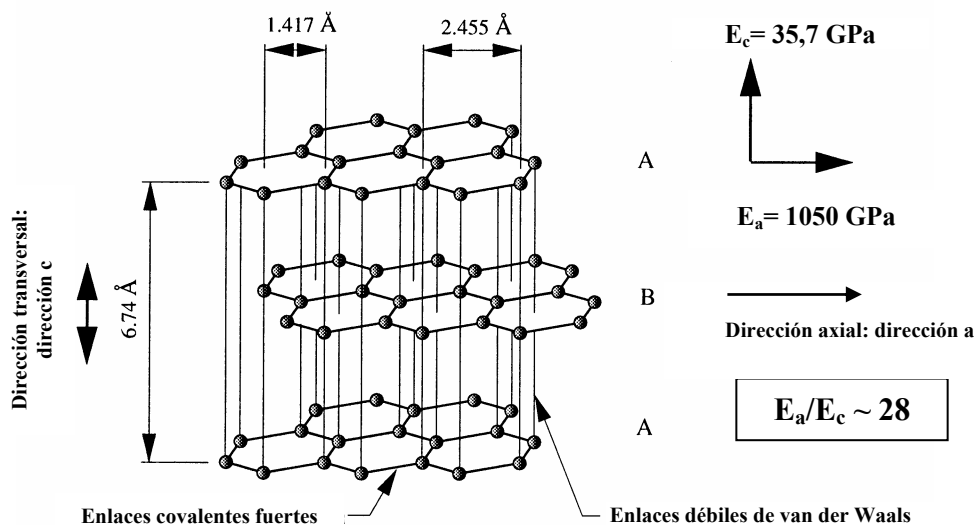
Las nanofibras del primer tipo son denominadas de tipo “platelet”, “nanorods” o “nanowires”, las del segundo tipo se denominan de tipo “ribbon” o cinta, y las del tercer tipo son denominadas de tipo “fishbone”, “herringbone” o raspa de pescado. El diámetro de las nanofibras es generalmente superior al de los nanotubos y puede superar los 150 nm [9,4]. En el caso de las CNF huecas la disposición de los planos basales o capas de grafeno puede ser cualquiera de las mostradas en la *Figura 2.2*, pero en este caso dejando un canal interno hueco, tal y como es mostrado en los modelos tridimensionales de la *Figura 2.3* [10].



*Figura 2.3. Disposiciones de las capas de grafeno en las nanofibras de carbono huecas y sólidas, modelos tridimensionales [10].*

Debido a su estructura altamente gráfitica, a sus características morfológicas y a sus excepcionales propiedades mecánicas y de transporte eléctrico y térmico, las nanofibras de carbono tienen un excelente potencial como material ingenieril. En la actualidad solamente dos empresas estadounidenses y dos japonesas han aprovechado el conocimiento generado en las últimas décadas sobre esta tecnología para conseguir una capacidad industrial de producción de nanofibras de carbono (varias decenas de toneladas al año). Grupo Antolín Ingeniería, S.A. es la primera empresa europea implicada en la producción industrial de nanofibras de carbono.

Las propiedades únicas de las fibras y otras estructuras de carbono son debidas a la naturaleza altamente anisótropa del cristal de grafito. La estructura cristalográfica del grafito es mostrada en la *Figura 2.4* [11]. El cristal de grafito está formado por apilamientos de capas de átomos de carbono (planos basales o capas de grafeno), las cuales están separadas entre sí por una distancia de 0,335 nm [2, 11]. En dichas capas los átomos de carbono presentan enlaces covalentes con una fuerza de 400 kJ/mol, creados por la hibridación  $sp^2$  de los orbitales electrónicos. Estos enlaces fuertes conducen a que la estructura gráfitica sea extremadamente resistente y rígida en la dirección cristalográfica axial “a”. De hecho, los valores teóricos del módulo elástico y de la resistencia mecánica del grafito en la dirección cristalográfica “a” son de 1050 GPa y 106 GPa, respectivamente. En la dirección normal a los planos basales, la dirección cristalográfica “c”, los átomos de carbono presentan enlaces débiles de van der Waals. El valor del módulo elástico del grafito en la dirección cristalográfica “c” es de aproximadamente 36 GPa.



*Figura 2.4. Estructura cristalográfica del grafito [11].*

En el caso de que fuese posible fabricar fibras de carbono con planos basales infinitamente grandes organizados como en el caso ideal del grafito, las fibras fallarían a compresión debido a los enlaces débiles entre los planos basales. Muchas de las investigaciones sobre fibras de carbono han estado enfocadas en encontrar las maneras de superar la sensibilidad a la cizalla de la estructura grafitica. Una de las soluciones más prometedoras es la de modificar la estructura molecular de las fibras de carbono, teniendo en cuenta que las propiedades que reflejan directamente esta orientación molecular, tales como el módulo elástico y la conductividad térmica, aumentan con el incremento en grado de alineamiento de los planos basales paralelamente al eje de la fibra.

### **2.1.2. Mecanismos de crecimiento de nanofibras y nanotubos de carbono**

A pesar del intenso trabajo de investigación realizado en las dos últimas décadas con los nanotubos y nanofibras de carbono, todavía quedan aspectos básicos sin aclarar. En particular, aún no están totalmente elucidados cuáles son todos los mecanismos físico-químicos involucrados en los procesos de formación de las nanofibras y nanotubos de carbono. En la *Figura 2.5* se muestra un esquema de las etapas consideradas habitualmente en el mecanismo de formación de las nanofibras de carbono. En dicho mecanismo, uno de los más aceptados, existe una primera etapa de adsorción y descomposición del hidrocarburo, o del monóxido de carbono, sobre la partícula metálica que actúa como catalizador (Fe, Co, Ni). Tras esta etapa, los átomos de carbono que quedan sobre la superficie del metal reaccionan con éste, formando un carburo superficial que es inestable en las condiciones de reacción y que se descompone rápidamente. Este proceso de segregación del carburo permite que el carbono se introduzca en el seno de la partícula metálica y difunda a través de ella o de su superficie. La fuerza impulsora de este proceso se ha atribuido al efecto de un gradiente de temperaturas en la partícula metálica o también al efecto de un gradiente de concentración en carbono en la misma. Finalmente, una vez que el carbono alcanza el exterior de la partícula precipita y sale de la misma formando los filamentos. Estos filamentos pueden ser sólidos o huecos. La presencia de un tipo de filamento u otro se ha adscrito al efecto del tamaño de partícula metálica, a su estado sólido y a la diferente interacción metal-soporte.

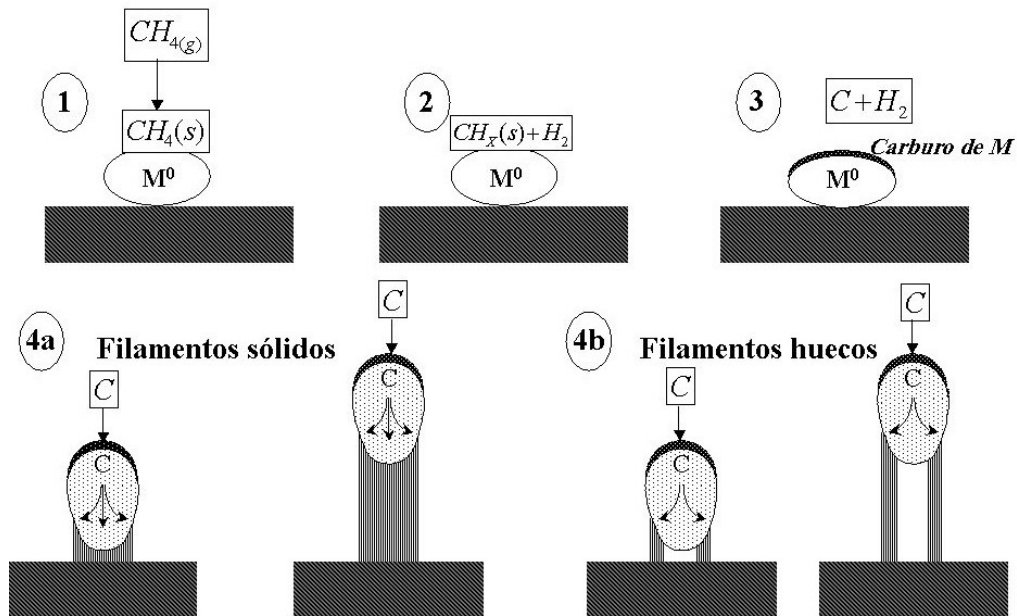


Figura 2.5. Mecanismos de crecimiento de nanofibras de carbono [4].

Oberlin y col. [12] llevaron a cabo en 1976, una serie de excelentes estudios sobre el crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas mediante técnicas de caracterización microestructural. Estos investigadores explicaron que la deposición pirolítica de carbono es responsable del engrosamiento de los filamentos, y que dicho proceso de engrosamiento es concomitante con el proceso de crecimiento, y en consecuencia muy difícil de evitar. Una vez que el proceso de crecimiento llega a su término tiene lugar el proceso de engrosamiento pirolítico, responsable de un aumento continuado en diámetro de los filamentos de carbono (*Figura 2.6*).

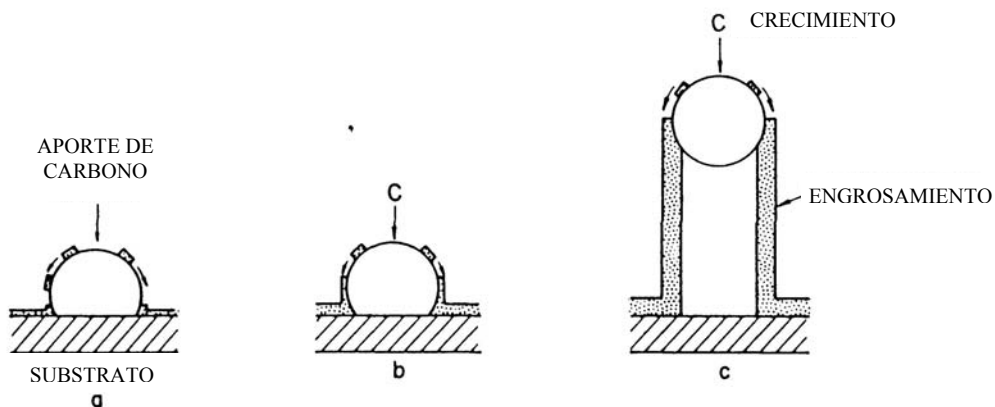
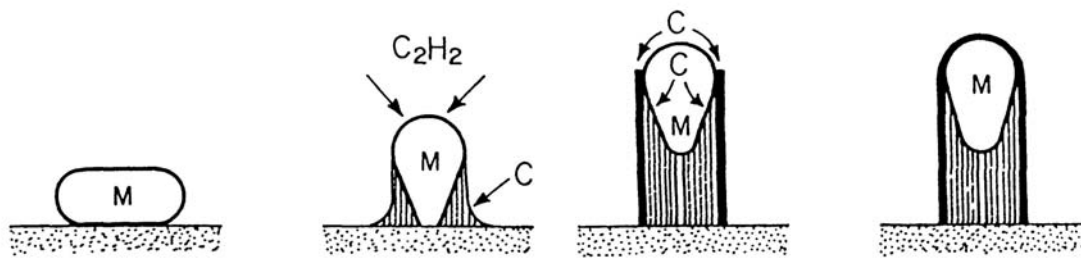


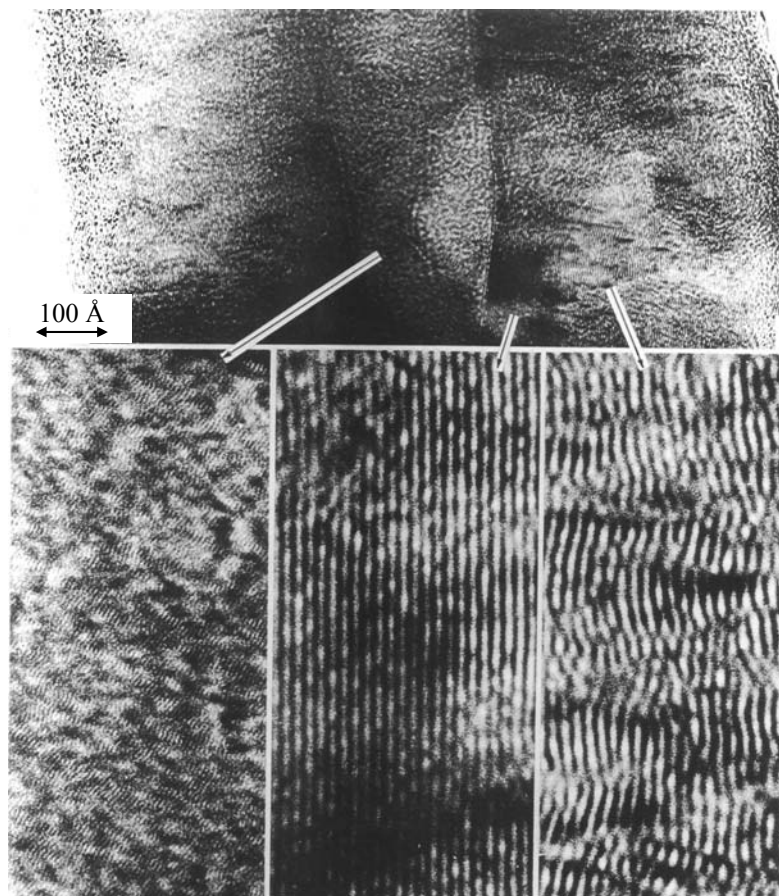
Figura 2.6. Modelo de crecimiento y engrosamiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas, propuesto por Oberlin [12].

Por otro lado, Baker [13] estudió el crecimiento de los filamentos de carbono por microscopía electrónica, en atmósfera controlada, a partir de la pirólisis de acetileno sobre partículas de níquel. Como conclusión de estos trabajos propuso un modelo de crecimiento basado en la difusión de carbono a través de las partículas catalíticas (*Figura 2.7*). El proceso de crecimiento de los filamentos se detiene cuando la partícula catalítica es envenenada, es decir, cuando es recubierta por un exceso de carbono.



*Figura 2.7. Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas propuesto por Baker [13].*

De esta forma, a los tipos de nanofibras de carbono anteriormente señalados hay que sumar los casos en los que las nanofibras son recubiertas por carbono de origen pirolítico, y por lo tanto con un grado de orden estructural mucho menor que el carbono de origen catalítico. Este proceso de recubrimiento de las nanofibras de carbono por CVD (“Chemical Vapour Deposition” – Deposición química en fase vapor) una vez crecidas, depende directamente del tiempo de residencia de las nanofibras, del gas en el reactor, de la temperatura y de la proporción de carbono/hidrógeno en la atmósfera precursora. También son consideradas como nanofibras de carbono los nanotubos de carbono que han sido engordados por deposición pirolítica. En la *Figura 2.8* se puede apreciar la estructura de una nanofibra de este tipo en una imagen de microscopía electrónica de transmisión obtenida por Endo [14]. En ella se observa que la parte central de dicha nanofibra es hueca. Seguidamente se puede apreciar la estructura altamente gráfica de un nanotubo de carbono de capa múltiple, y finalmente se observa una estructura carbonosa más desordenada debida al engrosamiento por deposición pirolítica de carbono sobre el nanotubo por CVD.



*Figura 2.8. Estructura de nanofibras de carbono consistentes en un nanotubo de carbono engrosado por CVD [14].*

Las técnicas de producción de filamentos o nanofibras de carbono vienen siendo investigadas de forma intensiva desde hace más de treinta años [15-17], desde mucho tiempo antes del descubrimiento de los nanotubos de carbono, si bien su tecnología data de 1889, cuando Hughes y Chambers patentaron en EE.UU. la fabricación de filamentos de carbono, utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro [18]. Un gran número de investigadores encontraron, a menudo por accidente, fibras finas o filamentos en hollines y películas de materiales carbonosos, al estudiar la descomposición térmica de hidrocarburos o monóxido de carbono. Tales filamentos no atrajeron mucho la atención hasta mediados de los años 50. En 1953, en un estudio acerca del material depositado sobre un horno enladrillado de inyección de aire, Davis y col. [19] observaron la presencia de filamentos de carbono de cerca de  $0,01\ \mu\text{m}$ . Hillert y Lang [20] en 1958 obtuvieron el crecimiento de fibras de diversas formas sobre sustratos cerámicos y de hierro en un tubo de cuarzo. Observaron tanto fibras (de hasta  $200\ \mu\text{m}$  de diámetro y  $5\ \text{cm}$  de longitud) como filamentos (diámetros entre  $10$  y  $80\ \text{nm}$ , y longitudes hasta  $100\ \mu\text{m}$ ). Fueron ellos quienes propusieron por primera vez que los filamentos delgados eran los precursores de las fibras. Postularon así un mecanismo en



dos etapas: la primera de alargamiento de los filamentos desde la partícula catalítica, y la segunda de engrosamiento por deposición química de carbono desde la fase gaseosa. A principios de los años 70 fueron publicados una serie de trabajos que dieron un impulso enorme a la tecnología de producción de VGCF (“Vapour Grown Carbon Fibrés” – Fibras de carbono crecidas en fase vapor). Koyama [21] reportó por primera vez el crecimiento de cantidades apreciables de VGCF, y con longitudes hasta entonces espectaculares (hasta los 25 cm), a partir de una mezcla de hidrógeno y benceno. Las investigaciones llevadas a cabo en los años setenta permitieron proponer diferentes modelos de crecimiento de las nanofibras de carbono sobre partículas catalíticas metálicas, como ya ha sido comentado anteriormente.

En los años ochenta varios grupos de investigación trabajaron sobre diferentes modelos de crecimiento, y quedaron establecidos dos modelos de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas a partir de hidrógeno y gases hidrocarburos, a temperaturas de aproximadamente 1000°C. Tibbetts [22] propuso un modelo de crecimiento vapor-sólido (VS) similar al de Baker. En este modelo de crecimiento se considera que la partícula catalítica permanece en estado sólido y que el proceso de crecimiento es debido a un gradiente de concentración en carbono en el interior del catalizador. Benissard y Gadelle [23-25] propusieron el hecho de que tiene lugar un cambio de estado físico de la partícula catalítica durante el crecimiento de los filamentos de carbono. Este modelo de crecimiento fue designado como vapor-líquido-sólido (VLS).

Una vez introducidos los mecanismos de crecimiento de las CNF, se pueden describir brevemente los tipos de CNF mostrados en modelos tridimensionales en la *Figura 2.3*, así como las principales referencias bibliográficas en las que han sido introducidos dichos tipos de nanofibras:

- CNF tipo “*platelet*”: En este caso la estructura fibrilar está compuesta de pequeñas capas de grafito dispuestas perpendicularmente a lo largo del eje. Suelen ser de un diámetro desde 20 hasta algo más de 100 nm. La fibra tiene que tener una cantidad de hidrógeno considerable para poder estabilizar todos los extremos de las capas grafiticas. Pueden ser o bien rectas (*Figura 2.3-A*) o bien enrolladas (*Figura 2.3-B*) [26,27]. Generalmente la partícula catalítica está en medio de la fibra dando lugar a un crecimiento en dos sentidos opuestos [28,29].

- CNF tipo “*fishbone*”: Los planos grafiticos en este caso están inclinados respecto al eje longitudinal de la fibra. También es necesario hidrógeno para estabilizar los extremos de los planos. Las CNF de este tipo pueden tener un hueco central (*Figura 2.3-C*) [30] o ser macizas (*Figura 2.3-D*) [28]. No hay consenso en la bibliografía sobre la forma de la sección transversal de la fibra, ya que algunos autores aseguran que la sección es poligonal (cuadrada, hexagonal) [31,32] mientras que otros consideran que están formadas por conos o conos truncados [33,34].
- CNF tipo “*ribbon*”: Los planos grafiticos son paralelos al eje longitudinal de la fibra, como los nanotubos de carbono, pero en este caso los planos son rectos y no están enrollados sobre sí mismos y por lo tanto no tienen una sección cilíndrica (*Figura 2.3-E*) [28,35].
- CNF tipo “*stacked cup*”: Éste es el último tipo de CNF descubiertas hasta la fecha. Consiste en un plano de grafito continuo enrollado en forma de espiral a lo largo de todo el eje longitudinal (*Figura 2.3-F*). Este tipo de fibras son huecas. Recientemente Kim y col. [36] demostraron que las CNF “*stacked cup*” tienen una sección transversal circular y son diferentes a las CNF “*fishbone*”, aunque ambas vistas al microscopio electrónico de transmisión (TEM) tienen la misma proyección de planos. Estos autores también afirman que este tipo de CNF, con un gran hueco central, sólo crecen con el catalizador en estado fundido.

Se denominan fibras de carbono crecidas en fase de vapor o VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) a los filamentos anteriores (SWNT, MWNT, CNF) que hayan incrementado su diámetro por deposición de carbono no catalítico (CVD) sobre su superficie. Se pueden llegar a alcanzar diámetros de varias decenas de micrómetros. Si el tamaño final de la fibra no excede un micrómetro pueden denominarse CNF o s-VGCF (“submicron-Vapor Grown Carbon Fiber” – Fibras de carbono submicrométricas crecidas en fase vapor).

### **2.1.3. Procesos de fabricación de fibras, nanotubos y nanofibras de carbono**

#### ***2.1.3.1. Fabricación de fibras y nanotubos de carbono***

Como ha sido comentado anteriormente, las nanofibras de carbono son producidas a partir de la descomposición de hidrocarburos gaseosos sobre partículas catalíticas metálicas. Se trata de un proceso de producción muy diferente al de las fibras de carbono convencionales, donde se parte de un material precursor, bien de origen polimérico o bien a partir de breas, hilado de forma que son obtenidas fibras continuas, las cuales son posteriormente sometidas a diferentes tipos de tratamientos térmicos secuenciales [11,37]. Además, las fibras de carbono utilizadas como refuerzo en materiales compuestos suelen ser sometidas, después de su fabricación, a un tratamiento superficial que facilitará su incorporación a la matriz del material compuesto. Posteriormente, suele ser aplicado un ensimaje polimérico a la fibra de carbono, con el fin de proteger el estado de su superficie y de evitar la formación de grietas superficiales que pudiesen suponer un empeoramiento de sus propiedades mecánicas.

En el caso de los nanotubos de carbono los métodos de síntesis son básicamente tres: descarga en arco eléctrico, ablación láser y deposición química en fase vapor, si bien están siendo investigadas otras técnicas de síntesis de nanotubos de carbono más económicas, aunque sus resultados no están tan contrastados, como en el caso de estas tres técnicas principales [8].

#### ***2.1.3.2. Fabricación de nanofibras de carbono en fase vapor sobre substrato***

Como ha sido comentado anteriormente, las nanofibras de carbono, al igual que los nanotubos de carbono, pueden ser fabricadas por CVD sobre un substrato, donde son depositadas las partículas precursoras de los mismos. Dicho proceso de producción es discontinuo, ya que es necesaria la separación posterior de las nanofibras producidas del substrato. Sin embargo, en el caso de la técnica del catalizador flotante, las materias primas y las nanofibras de carbono producidas son introducidas en el horno y recogidas a la salida de forma continua, tratándose por tanto de una técnica de aplicación

industrial más inmediata, si bien la empresa estadounidense Hyperion Catalysis International, Inc. ha desarrollado su tecnología de fabricación industrial de nanotubos de carbono a partir de esta técnica, impregnando partículas de alúmina en disoluciones con contenido en partículas catalíticas metálicas. Sus primeros trabajos datan de finales de la década de los años ochenta [38-40].

Este método consta esencialmente de tres etapas en serie. La primera etapa consiste en la reducción del catalizador a su estado elemental, que es la forma activa a partir de la cual crecen los filamentos. Este catalizador es sembrado previamente sobre el sustrato en forma de nitrato, carbonato o algún compuesto organometálico, para posteriormente hacerle pasar una corriente reductora de  $H_2$ . Después de la etapa de reducción se cambia la corriente de  $H_2$  que entra al reactor por una mezcla de la fuente de carbono (un hidrocarburo o CO) y  $H_2$  y se incrementa la temperatura a la que se desean formar los filamentos (entre 500 y 1100°C). A partir de este momento comienza la nucleación y crecimiento de la fibra, a medida que la fuente de carbono se va descomponiendo y difundiendo a través del catalizador. La orientación de la “alfombra” de fibra formada está influenciada por la gravedad y por el sentido del flujo a través del lecho. La velocidad de crecimiento de las fibras puede ser de varios milímetros por minuto. Si se desea engrosar el filamento catalítico para la producción de VGCF micrométrica, existe una tercera y última etapa donde se corta el flujo de hidrógeno y se mantiene el de la fuente carbonosa. A partir de este momento comienza el engrosamiento pirolítico de las fibras ya formadas (ya que el  $H_2$  inhibe parcialmente la formación de CVD), depositándose carbono sobre las paredes de los filamentos y aumentando su diámetro hasta decenas de micras si fuera necesario.

La longitud y el grosor de los filamentos se controlan seleccionando los tiempos de la segunda y de la tercera etapa, respectivamente. Otro parámetro muy importante que afecta en gran medida a la morfología de los filamentos es la temperatura del reactor. Si la temperatura es baja la cinética de generación de los nanofilamentos es muy lenta, aunque es beneficioso porque la formación de hollín es inexistente. En cambio, si la temperatura es alta se incrementa la cinética de formación de los filamentos, pero al mismo tiempo se puede descontrolar la deposición de carbono amorfo (CVD) sobre los filamentos, lo que puede engrosar su diámetro hasta el orden de micrómetros.

El flujo de gas, el metal usado como catalizador (Fe, Co, Ni, Cu, Pt...), así como su estado original (nitrato, carbonato, organometálico...) y el modo en cómo se dispersa el catalizador en el sustrato (tamaño de la partícula catalítica), también afectan al producto final que se forma en el sustrato [41].

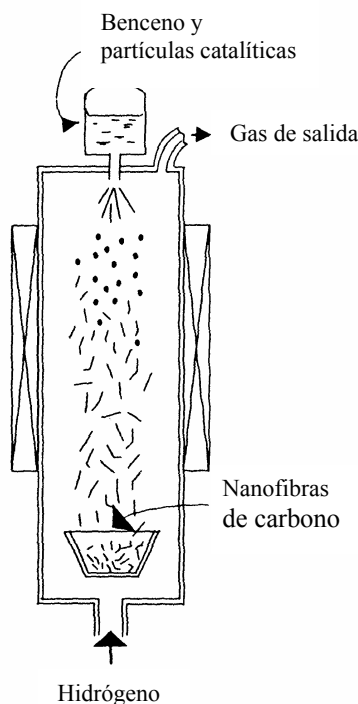
La limitación más importante de este método es la imposibilidad de desarrollarlo industrialmente a precios competitivos, ya que se trata de un proceso discontinuo y de producciones muy limitadas. Las principales ventajas son la versatilidad y el control de los diferentes parámetros que afectan al crecimiento de la fibra.

#### ***2.1.3.3. Fabricación de nanofibras de carbono en fase vapor por la técnica del catalizador flotante***

La segunda variante con que cuenta la tecnología de producción de las nanofibras de carbono consiste en la técnica del catalizador flotante. En este método, los compuestos generadores de partículas catalíticas metálicas y los gases de reacción son introducidos de manera continua en la cámara de reacción (*Figura 2.9*), de tal manera que los catalizadores van fluyendo por el volumen del horno dando lugar al crecimiento de nanofibras de carbono a partir de los gases [42]. Así, cuando alcanzan el colector a la salida del horno se han producido nanofibras de carbono de unos 20-200  $\mu\text{m}$  de longitud y con diámetros comprendidos entre varias decenas y varias centenas de nanómetros.

Con este método se consigue un proceso continuo de fabricación de nanofibras de carbono, que en cantidades masivas presentan a simple vista el mismo aspecto que el negro de carbono o que la fibra de carbono comercial molida, es decir, de un material pulverulento negro muy fino y con una densidad aparente muy baja. La calidad estructural de las nanofibras de carbono es inferior a la de los nanotubos, pues mientras estos últimos presentan los planos basales muy bien ordenados, las nanofibras crecidas mediante la técnica del catalizador flotante muestran una estructura más irregular, los planos basales más desordenados, así como una mayor proporción de carbono amorfo y pirolítico. No obstante, la facilidad de producción en continuo de las nanofibras por la técnica del catalizador flotante, frente al método discontinuo del catalizador soportado en sustrato fijo, hace que el precio de este tipo de nanofibras sea sensiblemente inferior

para aplicaciones que admiten las imperfecciones estructurales intrínsecas a este método de fabricación.



*Figura 2.9. Esquema del método de producción de nanofibras de carbono por la técnica del catalizador flotante [42].*

El proceso de producción de nanofibras de carbono en fase vapor por la técnica del catalizador flotante es llevado a cabo generalmente a temperaturas comprendidas entre 800 y 1200°C, más altas que en el método del sustrato, para que la cinética y los rendimientos sean adecuados, al ser el tiempo de residencia mucho menor. Los materiales de partida son una fuente gaseosa de carbono (hidrocarburos o monóxido de carbono), en presencia de partículas catalíticas metálicas no soportadas por algún tipo de sustrato. Dichas partículas catalíticas son elementos del grupo VIII de la tabla periódica (Fe, Ni, Co) o aleaciones de los mismos. Estas partículas metálicas catalizan el crecimiento de un filamento primario que posteriormente es engrosado por la deposición de carbono de origen pirolítico.

Entre los hidrocarburos precursores que mejor resultado han ofrecido para la producción de nanofibras de carbono, en cuanto a morfología y densidad de las fibras producidas, se encuentran el benceno, el metano y el acetileno. Las nanofibras de carbono producidas a partir de monóxido de carbono presentan morfologías más irregulares (aspectos agusanados y helicoidales), y longitudes sensiblemente menores [2]. Tanto en el caso de

los hidrocarburos como en el del monóxido de carbono, la presencia de hidrógeno en la atmósfera precursora es beneficiosa para la producción de nanofibras de carbono.

Es importante tratar de impedir la formación incontrolada e indeseada de hollín, tanto en forma de bolas como en forma de engrosamiento excesivo de los filamentos formados. Hay que tener en cuenta que los compuestos intermedios de generación de hollín son hidrocarburos poliaromáticos de varios anillos, que pueden condensar sobre la fibra cuando la corriente sale de la parte caliente del reactor.

El principal inconveniente de este proceso respecto al del sustrato es la dificultad de controlar las distintas variables. El tiempo de residencia de los filamentos dentro del reactor es muy pequeño, siendo la cinética muy alta. Obtener el producto deseado con un rendimiento y selectividad elevados requiere un alto grado de desarrollo en investigación. Así como el método del sustrato está bastante bien estudiado, el método del catalizador flotante tiene todavía muchos aspectos por investigar. La influencia en el producto final de todas las variables que intervienen en el proceso no está del todo esclarecida.

Por otro lado, si el tiempo de residencia o la cantidad de catalizador no está del todo optimizada es posible que se formen fibras secundarias sobre fibras primarias ya formadas [43]. En la *Figura 2.10* se muestra un esquema de este proceso. Algunas partículas de catalizador pueden adherirse sobre una fibra ya formada, y dar lugar a la nucleación de nuevas fibras. Estas nuevas fibras secundarias crecen de acuerdo con el método del sustrato y pueden tener una cinética y morfología de diferente naturaleza a la de la fibra primaria. Tanto las fibras primarias y secundarias como las partículas adheridas pueden ser recubiertas por una capa de carbón amorfo durante el proceso de producción.



*Figura 2.10. Formación de fibras secundarias sobre primarias [43].*

#### 2.1.4. Post-tratamientos de nanofibras de carbono

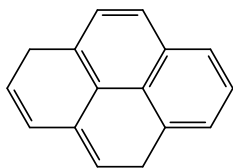
Antes de que la fibra de vidrio o las fibras de carbono convencionales encontraran aplicaciones adecuadas como materiales estructurales de refuerzo, se hicieron unos esfuerzos considerables para investigar cómo se podía llevar a cabo una modificación de su superficie que incrementara su adherencia con cada una de las matrices a reforzar y que permitiera por otra parte su manipulación sin alterar sus propiedades superficiales [11,37].

De igual forma, una vez que los filamentos de carbono son producidos, deben ser sometidos a tratamientos posteriores de purificación, funcionalización o activación química para modificar su superficie de acuerdo con los requerimientos para sus aplicaciones industriales. Según la aplicación que se pretenda (refuerzo en materiales compuestos con matrices termoestables o termoplásticas, polímeros conductores, supercondensadores, baterías ión litio, etc.) será necesario un tratamiento u otro.

##### 2.1.4.1. Purificación

###### a) Eliminación de volátiles, semivolátiles y hollín.

Durante el crecimiento de la nanofibra a lo largo del reactor se forman una serie de compuestos secundarios, mediante reacciones de craqueo no catalítico de la fuente carbonosa. La mayoría de estos compuestos son hidrocarburos policíclicos aromáticos (“polycyclic aromatic hydrocarbons” - PAHs) de mayor o menor peso molecular, desde el benceno hasta el coroneno e incluso mayores, siendo el principal precursor de hollín el pireno (*Figura 2.11*) [44]. A la salida del reactor estos compuestos condensarán sobre los filamentos formados o sobre las zonas frías del reactor.



*Figura 2.11.  
Estructura del pireno.*



Si este craqueo y posterior condensación tiene lugar en gran medida puede provocar que los filamentos de carbono no mojen adecuadamente el polímero para formar el material compuesto (composite), debido al carácter hidrófobo de este tipo de compuestos.

Por tanto, la eliminación de los PAHs sobre la superficie de las nanofibras de carbono es prioritaria por dos motivos fundamentales: 1) los PAHs confieren un alto grado de hidrofobicidad a la superficie de los filamentos, dificultando el mojado con el polímero en la formación de materiales compuestos y 2) por motivos de seguridad e higiene es importante reducir al máximo la presencia de este tipo de compuestos, debido a que muchos de ellos son cancerígenos.

La formación de PAHs está muy relacionada con el proceso de formación de hollín mediante CVD. Tanto la formación de PAHs como la de hollín pueden prevenirse y minimizarse en el proceso de producción, mediante un control de la atmósfera y del tiempo de residencia de las nanofibras en el interior del reactor. Una atmósfera reductora de  $H_2$  y tiempos de residencia cortos evitan que este proceso tenga lugar de forma significativa.

Los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a la de los puntos de ebullición de los diversos compuestos condensados, sobre la superficie de las nanofibras, son efectivos para purificarlos [45-50]. Tomando como referencia el punto de ebullición del coroneno ( $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), se puede considerar que un tratamiento en atmósfera inerte a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  elimina la práctica totalidad de volátiles y semivolátiles condensados sobre las nanofibras de carbono.

El hollín formado por CVD se podría eliminar mediante una oxidación selectiva con aire,  $CO_2$  [51] o  $H_2O_2$  [52], aprovechando la diferente reactividad del carbono amorfo y los filamentos grafiticos.

#### ***b) Eliminación del catalizador.***

La presencia del metal usado como catalizador (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt...) en las nanofibras es inherente al mecanismo de formación y no puede evitarse. Sin embargo, algunas de las aplicaciones industriales requieren que las fibras no tengan contenido en metal o que tengan la mínima cantidad posible.

Los métodos más comunes para la eliminación de metales en materiales carbonosos son los tratamientos con ácidos como el ácido clorhídrico. Otros tratamientos ácidos como el ácido nítrico y el ácido sulfúrico también eliminan parte del catalizador, pero al mismo tiempo modifican la química superficial de las nanofibras de carbono.

La eliminación de la totalidad del metal mediante tratamientos ácidos no es factible, ya que el metal ocluido dentro de los filamentos no se elimina fácilmente. Por ejemplo, para eliminar el metal ocluido dentro de MWNTs es necesario abrir los extremos del nanotubo multicapa con tratamientos más agresivos como la NaOH [53].

#### **2.1.4.2. Funcionalización**

Los tratamientos de funcionalización son ampliamente referenciados en la literatura para todo tipo de carbones [2], y también específicamente para nanotubos [54] y nanofibras de carbono [55].

La adhesión de la superficie de la fibra con la matriz polimérica puede ser mejorada mediante el incremento de la superficie específica de la fibra, con la evidente consecución de más puntos de contacto entre la fibra y la matriz, o con la mejora de la interacción físico-química entre los dos componentes, fibras y matriz. Todas las fibras de carbono utilizadas en la industria son tratadas superficialmente. El tipo de tratamiento superficial aplicado es un secreto de cada productor de fibras de carbono. Por otra parte, los tratamientos superficiales de dichas fibras pueden ser personalizados para el tipo de matriz polimérica utilizado.

Los tratamientos superficiales de fibras de carbono más utilizados para la fabricación de materiales compuestos poliméricos pueden ser clasificados como se indica en la *Figura 2.12* [56]. Estos tratamientos se clasifican en dos grandes grupos: oxidantes y no oxidantes.

Los tratamientos no oxidantes se caracterizan por la deposición de formas de carbono activas sobre la superficie de las fibras. Para conseguir un buen efecto de refuerzo de la matriz polimérica se debe dar la posibilidad de una unión química entre los grupos superficiales de las fibras y los grupos funcionales de la matriz.

Los métodos más importantes para conseguir grupos funcionales en la superficie de las fibras de carbono son los tratamientos superficiales oxidantes, mediante los cuales se introducen grupos funcionales, tales como los hidroxilo (C-OH), los carbonilo (C=O) o los carboxilo (C-OOH).

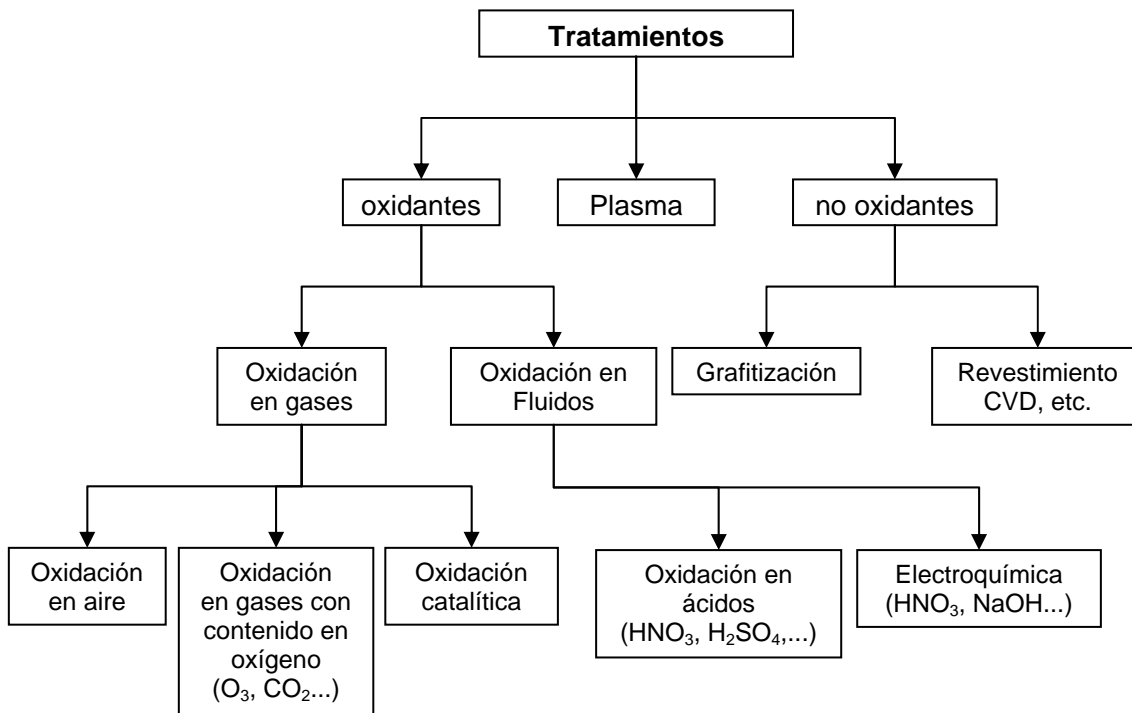


Figura 2.12. Posibles tratamientos superficiales de fibras de carbono [56].

Consideremos las siguientes reacciones del carbono con O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>:

- $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$        $\Delta H = -221\text{ KJ/mol}$
- $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$        $\Delta H = 131\text{ KJ/mol}$
- $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$        $\Delta H = 169,2\text{ KJ/mol}$  (a 1150K)

Estas tres reacciones son las reacciones de gasificación del carbono más comunes, y tienen lugar en dos etapas [57]: 1) Un átomo de oxígeno es transferido de la molécula gaseosa a la superficie carbonosa formando una especie de complejo superficial oxigenado, 2) En la superficie tiene lugar la descomposición, en la cual un átomo de C se desprende de la estructura carbonosa.

Si la reacción de gasificación se detiene en la primera etapa y el intermedio de reacción se ancla a la superficie carbonosa de manera estable se consigue la funcionalización de la muestra. En la *Figura 2.13* se muestran los grupos funcionales más comunes presentes en la superficie de un material de carbono.

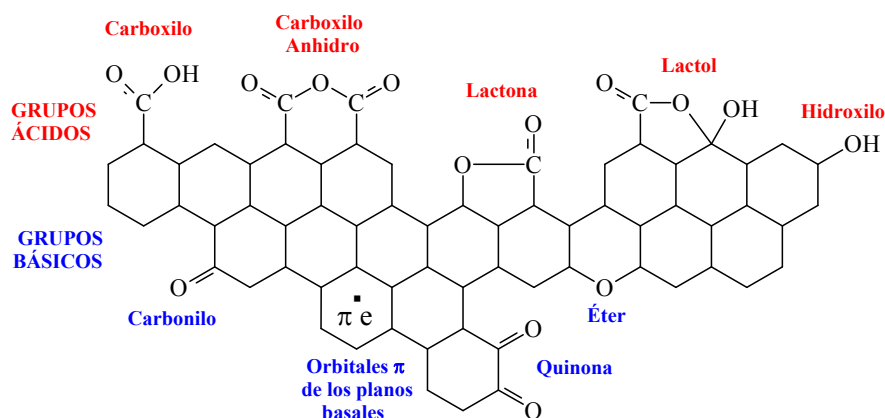


Figura 2.13. Esquema de los grupos funcionales oxigenados más comunes sobre superficies carbonosas.

El  $O_2$ ,  $H_2O$  y  $CO_2$  atacan a la muestra en los extremos de los planos gráficos o en los defectos de la estructura. Sin embargo, no son suficientemente reactivos como para atacar en los planos basales, como lo son el oxígeno atómico o el ozono. La cantidad de oxígeno quimisorbido aumenta al aumentar la temperatura de reacción, siendo un factor limitante la temperatura de descomposición de los grupos funcionales anclados. Es decir, no se pueden anclar grupos oxigenados a la superficie de la muestra a una temperatura superior al límite de estabilidad de dichos grupos funcionales [58].

De estos tres agentes de gasificación el más reactivo es el  $O_2$ , seguido por  $H_2O$  y por  $CO_2$ , por lo que para que tenga lugar la preoxidación de la muestra es necesario trabajar a más altas temperaturas con  $CO_2$  y  $H_2O$ . Esto significa que con  $O_2$  se pueden anclar grupos funcionales que no podrían crearse con  $H_2O$  o  $CO_2$ , ya que a las temperaturas requeridas para preoxidar con estos agentes serían superiores a la de estabilidad de los grupos funcionales creados con  $O_2$  a temperaturas más bajas.

Como se ha indicado anteriormente, además de la gasificación en fase gas existen otros procesos de funcionalización. La gran mayoría están basados en tratamientos habituales para funcionalizar fibras de carbono convencionales y actualmente están siendo investigados para tratar de funcionalizar SWNT, MWNT, CNF y VGCF.

A continuación, se enumeran algunos de los tratamientos recogidos en la bibliografía para tratar nanofilamentos de carbono:

- Ácido nítrico [59-63].
- Mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico [59,64].

- Peróxido de hidrógeno [52].
- Monómero reactivo con el que se formará el composite [65].
- Plasma a baja presión con diferentes gases [60,66-69].
- Adición de grupos amino [48,70].
- Tratamientos térmicos en atmósfera de aire u  $O_2$  [60, 64, 71].
- Tratamientos térmicos en atmósfera de  $CO_2$  [51,60].

Respecto al tratamiento superficial, se ha comprobado en numerosos estudios que los diferentes procesos de post-tratamiento de los nanofilamentos de carbono dan lugar a importantes mejoras en algunas de sus propiedades, lo que resulta en un mejor comportamiento en aplicaciones diversas [72, 73]. Por ejemplo, se ha podido comprobar que añadiendo grupos superficiales amino a la superficie de MWNT se mejora notablemente su dispersión en resina epoxi, lo que conlleva una mejor estabilidad térmica, mejores propiedades mecánicas de los composites y una mejora en el proceso de curado [70]. La funcionalización, tanto con grupos amino como con grupos OH, mejora las propiedades mecánicas de composites de nanofibras con resinas epoxi [48].

Las prestaciones como soporte de catalizador de las nanofibras de carbono también mejoran notablemente al introducir grupos oxigenados en la superficie de las nanofibras mediante tratamientos con  $HNO_3$  [74]. En realidad, para cada aplicación concreta, e igualmente para cada tipo de material compuesto de matriz polimérica, existirá un tratamiento superficial adecuado [55].

#### **2.1.4.3. Activación química**

En el proceso de tratamiento térmico con KOH y/o NaOH se produce la purificación y activación de los filamentos de carbono, entendiendo la activación como un aumento de la superficie específica de los filamentos, es decir, se produce un desarrollo poroso en su estructura. El análisis de diferentes tipos de poros (forma y tamaño) es importante para predecir sus aplicaciones. Por ello es necesaria una clasificación de los poros en función de su tamaño. Ha sido acordada internacionalmente la siguiente clasificación: *macroporos* (anchura superior a 50 nm), *mesoporos* (entre 2 y 50 nm) y *microporos* (anchura inferior a 2 nm) [2].

La activación química produce una gran cantidad de defectos en las paredes de los filamentos de carbono, incluso hasta llegar a romperlos, generando fragmentos sueltos de filamentos. La alta eficiencia de este proceso es atribuida a reacciones redox entre los filamentos de carbón y el KOH y NaOH, seguido de una intercalación del Na y K entre los planos grafiticos [53, 75, 76]

Estos tratamientos son adecuados para la aplicación de materiales como supercondensadores, donde se requiere por un lado una alta conductividad eléctrica, y por otro, una elevada porosidad [77].

### **2.1.5. Aplicaciones de las nanofibras de carbono**

Cada uno de los tipos de filamentos de carbono tiene unas aplicaciones específicas que son conferidas por su morfología. Los filamentos de carbono de estructura grafitica (SWNT, MWNT, CNF) comparten muchos campos de aplicación, mientras que las VGCF tienen un campo de aplicación algo más reducido. Este apartado se centra en las aplicaciones presentes y futuras de las CNF.

Existen una serie de aplicaciones para las cuales el único requerimiento añadido del material, una vez producido, es un proceso de limpieza y funcionalización, ya que sobre las nanofibras se deposita un recubrimiento muy fino de compuestos policíclicos aromáticos condensados durante el proceso de producción. Esta deposición tiene lugar durante el proceso de enfriamiento del gas que acompaña a las nanofibras en el sistema de recogida de producto.

Tales aplicaciones son principalmente las relacionadas con la introducción de las CNF en matrices poliméricas, debido a la capacidad de las nanofibras de impartir propiedades térmicas y eléctricas, a la actuación de las nanofibras como moderadoras del coeficiente de expansión térmica, y a la capacidad de reforzar una determinada matriz [78]. En la *Tabla 2.1* se resumen las principales propiedades conseguidas y mejoradas en materiales compuestos de matriz polimérica utilizando CNF [79], así como los sectores industriales que podrían estar interesados en el desarrollo de dichos materiales compuestos.

*Tabla 2.1. Propiedades de materiales compuestos de matriz polimérica susceptibles de ser mejoradas mediante la incorporación de nanofibras de carbono [79].*

PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITES	SECTOR INDUSTRIAL
Incremento de rigidez a baja densidad.	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de resistencia a tracción a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de la temperatura de distorsión térmica a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, electrónico, industria de componentes de procesos industriales
Estabilidad dimensional a cargas bajas	Automóvil, aeronáutico, eléctrico
Apantallamiento electromagnético con cargas, densidades y precio bajos	Eléctrico, automóvil, aeronáutico, defensa, telecomunicaciones
Reciclabilidad mejorada (cargas bajas, sin fibra de vidrio ni carbonatos)	Todos
Miniaturización (micromoldeado)	Eléctrico, médico, defensa, equipos de precisión.
Materiales con propiedades de transporte térmico diferentes a las de los materiales convencionales	Eléctrico, doméstico, piezas sometidas a rozamiento
Resistencia al desgaste	Transporte, maquinaria industrial
Absorción de ondas de radar	Defensa, turbinas de energía eólica
Propiedades eléctricas a cargas bajas (pintado electrostático, disipación de cargas estáticas)	Automóvil, aeronáutico, doméstico, electrónico
Mejora de la calidad superficial en comparación con polímeros tradicionales	Automóvil, marina, doméstico, muebles
Mejora de la eficiencia en RTM	Aeronáutica, energía eólica, defensa
Reducción del desgaste de equipos de procesado	Procesadores de polímeros

Existen otra serie de aplicaciones, relacionadas principalmente con el sector del almacenamiento de energía, que requieren de post-tratamientos más complejos para adecuar las nanofibras de carbono.

#### ***2.1.5.1. Aditivo para conferir conductividad eléctrica en materiales poliméricos***

Las nanofibras de carbono tienen la capacidad de establecer redes conductoras altamente eficaces a bajas concentraciones, en matrices poliméricas [80]. Además, las

muestras fabricadas con matrices poliméricas cargadas con nanofibras de carbono presentan acabados superficiales de calidad superior a las muestras fabricadas con cargas conductoras alternativas, tales como las fibras de carbono convencionales, las fibras metálicas o el negro de humo. De esta forma, es posible fabricar piezas reciclables con capacidad de conducir o disipar cargas eléctricas, para aplicaciones tales como depósitos de combustible, piezas de plástico pintables por el método electrostático, polímeros con capacidad de apantallamiento electromagnético, etc.

Debido a sus propiedades características y a su alto grado de enmarañamiento, las nanofibras de carbono también pueden ser utilizadas para impartir conductividad eléctrica en adhesivos y pinturas, sin que tenga lugar un aumento significativo de la viscosidad y sin perder procesabilidad en el sistema polimérico. Además, las nanofibras de carbono también imparten capacidad anticorrosiva y lubricante, incluso a altas temperaturas. Los compuestos poliméricos con bajo contenido en nanofibras de carbono tienen prácticamente la misma procesabilidad que las matrices sin carga, siendo posible producir piezas con propiedades mecánicas similares, incluyendo la resistencia a impacto, al del material original. Por otra parte, a diferencia de las fibras micrométricas convencionales, las nanofibras de carbono son menos orientables en la dirección del flujo durante el llenado del molde. Por tanto, las propiedades de las piezas moldeadas tienden a ser isótropas.

El grado de conductividad eléctrica alcanzado al cargar una determinada matriz con CNF depende de las propiedades morfológicas y estructurales de las CNF, del porcentaje de carga utilizado y del tipo de procesamiento requerido para fabricar el material compuesto, así como en cierta medida de las características propias de la resina de la matriz. Existe una gran dependencia entre el grado de conductividad eléctrica alcanzado y el método de procesamiento del material compuesto.

Hay tres aplicaciones principales relacionadas con las propiedades de conductividad eléctrica de los materiales compuestos de matriz polimérica con contenido en nanofibras de carbono (*Figura 2.14*):

- 1) La primera de ellas es la disipación de electricidad estática. Estas aplicaciones están relacionadas con casos en los que es necesario evitar eventuales descargas eléctricas, como por ejemplo en líneas de combustible o en equipos electrónicos



sensibles. Los valores de conductividad eléctrica requeridos para estas aplicaciones ( $\rho \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ) son fácilmente alcanzables incluso para niveles de carga de nanofibras de carbono extremadamente bajos.

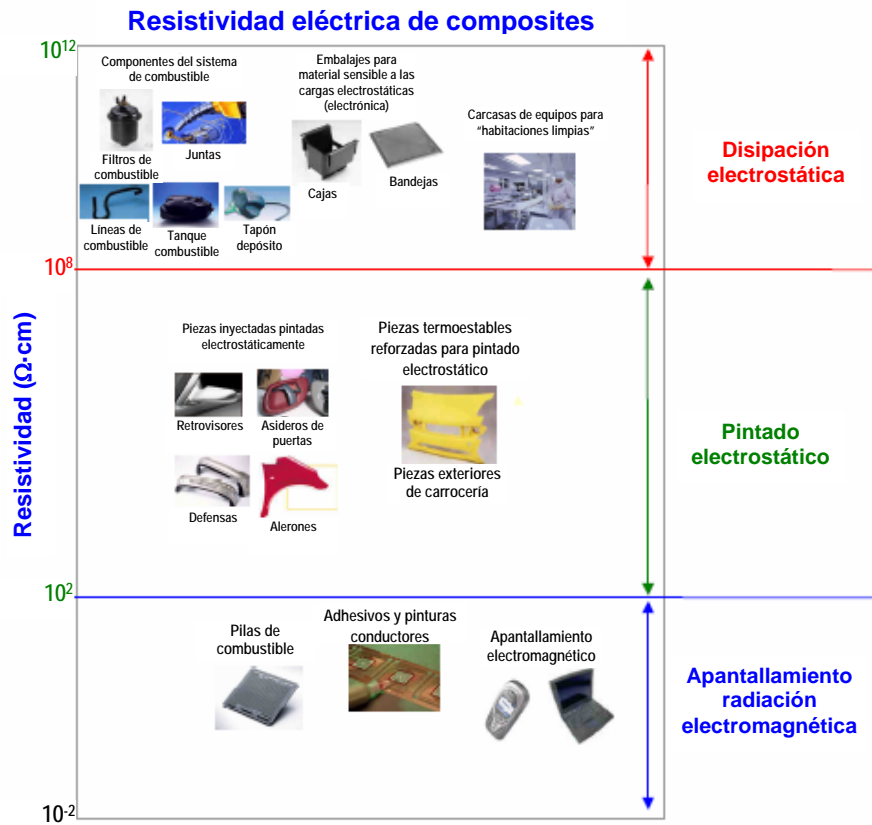


Figura 2.14. Aplicaciones de los materiales compuestos en función de su resistividad eléctrica.

2) La segunda de las aplicaciones es el pintado electrostático de paneles, por ejemplo, para la industria del automóvil. Para que la superficie sea pintable por este método se debe alcanzar una resistividad eléctrica en el rango de  $10^4 - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . Esta resistividad puede alcanzarse para un tanto por ciento de carga de CNF relativamente bajo. Hay que recalcar en este punto que, a diferencia de cuando se utiliza otro tipo de aditivo o carga en las piezas plásticas, con las nanofibras de carbono se pueden conseguir acabados superficiales clase A.

3) La tercera aplicación es el apantallamiento de radiación electromagnética. Para satisfacer los requerimientos necesarios para esta aplicación es necesario alcanzar una resistividad eléctrica del orden de  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  o inferior. En la actualidad se está experimentando un rápido incremento en el desarrollo de materiales avanzados para aplicaciones de apantallamiento electromagnético [81, 82]. En estas aplicaciones se

#### ***2.1.5.2. Aditivo para mejorar las propiedades mecánicas de matrices poliméricas y problemas relacionados con el coeficiente de expansión térmica***

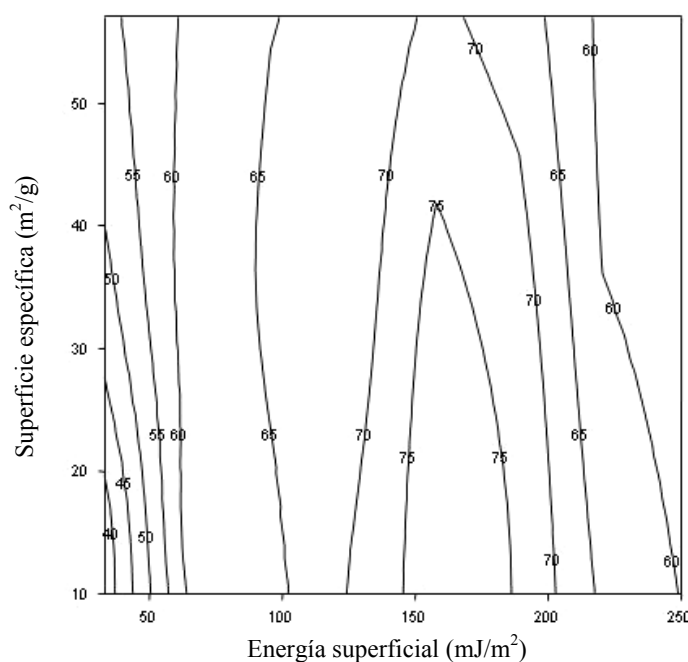
Existe un gran mercado potencial para las nanofibras de carbono en el refuerzo de matrices poliméricas, como indica la gran variedad de aplicaciones de materiales compuestos poliméricos con refuerzo de fibra de vidrio. Por ejemplo, en la mayoría de las aplicaciones de la industria del automóvil, las piezas de plástico son fabricadas con poliamida cargada con fibra de vidrio, como por ejemplo, partes del radiador, los conductos del aire acondicionado, etc. Una ventaja adicional de las CNF en este tipo de aplicaciones es su bajo coeficiente de expansión térmica, ya que en el caso de la fibra de vidrio su coeficiente de expansión térmica es superior a la del polímero matriz. Esta propiedad puede reducir problemas de alabeo, deformación y roturas de piezas asociadas a problemas de coeficiente de expansión térmica. Por lo tanto, el uso de las nanofibras de carbono es beneficioso para la fabricación de micropiezas de equipos de precisión.

Del mismo modo, se ha demostrado la utilidad de CNF y CNT en la modificación de las características térmicas de matrices poliméricas, como la temperatura de transición vítrea [87, 88] y la temperatura de fusión de termoplásticos [89].

También se ha trabajado en la sustitución parcial de negro de humo y de componentes inorgánicos en neumáticos, consiguiéndose un incremento en la resistencia al desgaste de los mismos. Este hecho es acompañado además por un aumento beneficioso en la

conductividad eléctrica del neumático y por la disminución de pérdidas de energía debidas a histéresis, manteniendo la tracción del neumático, la resistencia y la rigidez. Esta mejora de la resistencia al desgaste queda demostrada también en ensayos tribológicos en materiales compuestos de matriz polimérica [90-92].

El aprovechamiento óptimo de las propiedades mecánicas de las nanofibras de carbono en matrices poliméricas requiere del desarrollo de una transferencia de carga adecuada de la matriz a las nanofibras. Para conseguir este objetivo es necesario modificar la superficie de las mismas para conseguir, por una parte un cierto efecto de anclaje mecánico, y por otra parte una adhesión de carácter químico entre los dos componentes del material compuesto. En la *Figura 2.15* se muestra, a modo de ejemplo [93], la influencia del estado superficial de las CNF en la resistencia a la tracción del material compuesto utilizando polipropileno (PP) como matriz.



*Figura 2.15. Dependencia de la resistencia a tracción (MPa) de materiales compuestos de PP en función de las propiedades superficiales de las CNF [93].*

### **2.1.5.3. Utilización en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía**

La nueva generación de baterías de ión litio, recargables y de alta energía, están siendo objeto de una gran actividad investigadora en la actualidad. Estos sistemas de almacenamiento de energía requieren de un material para el ánodo que presente

conductividad eléctrica, una superficie específica alta, y la capacidad para intercalaciones de litio fácilmente y de forma reversible. Las nanofibras de carbono son un candidato perfecto para esta aplicación [77, 94, 95], siendo ésta la principal aplicación que está siendo desarrollada en Japón para este material, debido a su alta conductividad eléctrica, a su pequeño diámetro y a su estructura grafitica altamente ordenada.

Asimismo, las nanofibras de carbono también pueden ser utilizadas en el cátodo de las baterías para incrementar la conductividad eléctrica de los óxidos metálicos empleados.

Otra aplicación para las nanofibras de carbono es su utilización en los denominados supercondensadores o ultracondensadores [96-98]. Los supercondensadores son sistemas que almacenan energía debida al campo eléctrico creado entre dos placas opuestamente cargadas. La cantidad de energía que el supercondensador puede almacenar se ve incrementada con el aumento de superficie de las placas conductoras, con la disminución de la distancia entre placas, y con el aumento de la constante dieléctrica del material aislante intermedio. Los supercondensadores electroquímicos son diferentes a los condensadores electroquímicos tradicionales, los cuales almacenan energía por la separación de cargas a través de una lámina fina de aislante. La alta densidad de energía que se consigue en los supercondensadores es derivada del uso de electrodos porosos, para crear una superficie efectiva de placa muy grande, así como de la energía almacenada en la doble capa. Esta doble capa es creada de forma natural entre la intercara sólido-electrolito cuando se aplica un voltaje y tiene un espesor de solamente 1 nm, formando por tanto una separación efectiva de placas extremadamente pequeña.

Debido a su alta capacidad, los supercondensadores son de elevado interés para el desarrollo de vehículos eléctricos híbridos, ya que pueden suplementar las baterías usadas en estos vehículos, cuando son necesarios picos de potencia para aceleraciones rápidas. La solución de esta problemática de las aceleraciones es el principal escollo con que se enfrentan las compañías involucradas en el desarrollo de vehículos eléctricos para la viabilidad de la comercialización de los mismos. La fabricación apropiada de supercondensadores requiere del uso de electrodos basados en materiales de carbono con una superficie específica alta y accesible, con una conductividad eléctrica alta y con alta porosidad. Las CNF son un buen candidato para este tipo de aplicación.

#### ***2.1.5.4. Aplicaciones futuras***

Existen otro tipo de aplicaciones potenciales para las nanofibras de carbono muy atractivas por el alto volumen de mercado o por su carácter innovador, si bien la utilización de las mismas en este tipo de aplicaciones requiere de un abaratamiento del proceso de producción del material y/o de procesos posteriores de tratamiento superficial específicos.

Las aplicaciones de los materiales compuestos en la construcción suponen una parte muy significativa del mercado de los mismos, y dicha relevancia se considera que irá incrementándose en los próximos años. El mercado para el cemento mejorado es especialmente importante para las estructuras de alto coste, donde el ciclo de vida del material es importante. Las nanofibras de carbono tienen ventajas particulares en este tipo de matrices, debido a que sus dimensiones le permiten su inclusión en el procesado del mismo, y debido a su alto grado de enmarañamiento y formación de agregados, los cuales pueden evitar la propagación de microgrietas. Otra de las propiedades que hacen atractivas las nanofibras de carbono en este mercado es su capacidad para impartir conductividad eléctrica a bajos niveles de carga y por sus propiedades anticorrosivas. Así, en Estados Unidos ha sido propuesta su utilización para sistemas de guiado en autopistas basados en cementos conductores [86]. La viabilidad de la utilización de las CNF para este tipo de aplicaciones requiere de avances en el proceso de fabricación de las mismas, de forma que puedan ser vendidas a precios sensiblemente inferiores a los actuales. También se ha desarrollado aplicaciones en las que se utilizan dispositivos basados en nanofibras de carbono como sensores [99], biosensores [100] y actuadores [101].

Otra posible aplicación de las nanofibras de carbono que está generando una gran controversia es su capacidad para almacenar hidrógeno y metano [102]. La viabilidad de esta aplicación supondría una auténtica revolución en la industria del transporte. Para esta aplicación es necesario que el material presente una relación alta de superficie frente a volumen, así como de un control exquisito de sus propiedades estructurales y superficiales. El pequeño diámetro de las nanofibras de carbono y la posibilidad de modificar su estructura variando los parámetros de fabricación del material, llevan a que parte de la comunidad científica sea optimista con respecto a esta aplicación, si bien el

estudio del control exacto de la estructura de las nanofibras en función de los parámetros de fabricación es una tarea muy ambiciosa.

Algunos investigadores han demostrado que las nanofibras de carbono pueden ser también utilizadas como soporte de catalizadores [103, 104]. La utilización de nanofibras de carbono para este tipo de aplicación abriría un campo vastísimo para su comercialización. Sin embargo, para lograr este objetivo es necesario abaratar el proceso de producción y modificar considerablemente el estado superficial de las nanofibras, para así conseguir una dispersión adecuada de los catalizadores sobre las nanofibras de carbono.

La calidad de las nanofibras de carbono como material de refuerzo en materiales compuestos, así como la capacidad de impartir conductividades eléctrica y térmica en matrices aislantes, es presumiblemente inferior a la de los nanotubos de carbono. Sin embargo, la capacidad mundial de producción de nanofibras de carbono es superior en varios órdenes de magnitud a la capacidad de producción de nanotubos de carbono. Este hecho es incluso más relevante si se considera el precio de venta del material. Para el caso de las nanofibras de carbono, ASI tiene un precio final de aproximadamente 150 dólares por kilo, siendo el objetivo conseguir precios inferiores a 5 dólares por kilo. Sin embargo, en el caso de los nanotubos de carbono los precios son muy superiores, del orden de 50 dólares por gramo. A partir de estas consideraciones, y a pesar de la necesidad de renunciar a cierto nivel de calidad de producto cuando se fabrican nanofibras de carbono de forma masiva, en lugar de nanotubos de carbono, se considera mucho más atractiva desde un punto de vista industrial, la investigación en el campo de la aplicación en materiales compuestos de las nanofibras de carbono que la de los nanotubos de carbono, por disponibilidad del material y por precio.

En los últimos años está creciendo, tanto la utilización de nanofibras como de nanotubos de carbono, a la vez que están aumentando el número de patentes de obtención de ambos materiales. Las expectativas de crecimiento, tanto de la producción de nanotubos y nanofibras de carbono como de sus aplicaciones son elevadísimas. Es de tener en cuenta, no obstante, que la utilización de los nanotubos de carbono es hoy en día más que nada de carácter académico o de laboratorios de investigación. En la actualidad existen algunas aplicaciones industriales, pero tienen la gran limitación del elevadísimo precio de los nanotubos de carbono. Sin embargo, en el caso de las

nanofibras las aplicaciones y el mercado están creciendo debido a las disminuciones de costes de producción que van siendo conseguidas. Dicho crecimiento se verá incrementado a medida que se posean nanofibras con propiedades específicas y controlables, o nanofibras que puedan dispersarse tanto en polímeros como en otros medios.

Es necesario recalcar que, a pesar de que Europa es líder en el campo de la tecnología de los nanotubos de carbono, en Europa no se ha desarrollado lo suficiente la tecnología de producción de nanofibras de carbono, siendo Grupo Antolín Ingeniería la primera empresa europea que se involucra en el desarrollo de este material a escala industrial por la técnica del catalizador flotante. En la actualidad son varias las empresas que producen nanofibras de carbono, estando todas ellas ubicadas en Estados Unidos o en Asia. Por otro lado, en Europa hay varios grupos que están intentando producir nanofibras o nanotubos de carbono a escala industrial.

Como dato de interés, decir que dos de las empresas americanas han centrado sus investigaciones en la utilización de sus nanofibras en compuestos plásticos de altas prestaciones, y que en cambio, las japonesas se han dedicado mucho más a las aplicaciones de sistemas electroquímicos de almacenamiento energético (pilas de ión-litio, pilas de combustible, supercondensadores).

Los esfuerzos en Europa están centrados más en la fabricación de nanotubos para los que se emplean técnicas de fabricación completamente distintas a las del Grupo Antolín, técnicas tales como CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) con catalizadores soportados sobre sustrato, ablación láser y descarga de arco eléctrico, técnicas todas ellas discontinuas y con producciones muy limitadas. En Europa hay varias empresas encuadradas en estos trabajos sobre nanotubos de carbono, destacando empresas como Nanocyl, Nanoledge, Thomas Swan, Roxeter, entre otras. En la fabricación de nanofibras sólo se tiene referencia de Electrovac (en Austria), aunque fabrican bajo licencia de Applied Science Inc. (ASI), de EE.UU., y comercializan las nanofibras de dicha empresa americana. De hecho en su lista de productos, los denominados como HW son realmente Pyrograf<sup>®</sup> III (patente ASI). El producto que realmente ha desarrollado Electrovac es la ENF, unas nanofibras de carbono obtenidas por el método del catalizador sobre sustrato, no por el catalizador flotante, por lo que siempre tendrán una producción mucho más limitada.

## **2.2. Materiales compuestos**

Se entiende por material compuesto al formado por dos o más fases, no miscibles y de diferente estructura, cuyas cualidades individuales se combinan dando lugar a un material heterogéneo con propiedades estructurales o funcionales globales mejoradas.

Tradicionalmente estos materiales están siendo orientados a sectores punteros como la industria aeronáutica y espacial, aunque en los últimos tiempos se ha pasado a la aplicación en campos tan diversos como el transporte, los artículos deportivos, los electrodomésticos, los biomateriales y la industria química. Pero no sólo esto, sino que conforme se avanza en su conocimiento, se van abriendo las puertas para su introducción en aplicaciones en las que anteriormente no habían tenido cabida [105]. Por lo tanto, son materiales que a lo largo de estos últimos tiempos han ido reemplazando a otros materiales, principalmente metálicos.

Las ventajas de los materiales compuestos aparecen cuando se consideran el módulo de elasticidad por unidad de peso (módulo específico) y la tensión máxima soportada por unidad de peso (resistencia específica). Los mayores módulos y tensiones máximas específicas implican una reducción en el peso de los componentes. Este factor es de gran importancia, especialmente en todas las formas de transporte donde las reducciones de peso dan como resultado un mayor rendimiento y ahorro de energía [106].

La creciente demanda de materiales cada vez más sofisticados y avanzados, más duros, ligeros, resistentes y con nuevas propiedades funcionales (materiales inteligentes), así como el avance de la ciencia, es la causa del gran desarrollo producido en este campo de investigación. Esta demanda en las propiedades de los materiales ha sido tan variada que un único material no puede satisfacerla. Este hecho ha conducido a recuperar el viejo concepto de combinar diferentes materiales en un único material integrado, que será capaz de satisfacer los requerimientos de los usuarios.

La idea de material compuesto no es reciente, la naturaleza está llena de ejemplos de materiales compuestos, así por ejemplo, la madera está formada por fibras de celulosa en una matriz de lignina y los huesos están formados por fibras cortas de colágeno embebidas en una matriz de hidroxiapatita. Sin embargo, además de estos materiales naturales existen otros muchos materiales ingenieriles que son compuestos y que han



sido usados durante mucho tiempo. Este es el caso de algunos ejemplos comunes como el cemento Pórtland, el asfalto mezclado con arena y la fibra de vidrio en resina [107].

Por lo tanto, se considera que un material compuesto es un material multifase cuyas fases constituyentes deben ser químicamente distintas y separadas por una interfase. Debe a su vez conservar una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes, de manera que presente la mejor combinación posible. Macroscópicamente puede parecer un material homogéneo, pero microscópicamente son dos o más materiales diferentes.

La clasificación de los materiales compuestos es compleja. Una primera clasificación los divide en: materiales compuestos naturales (madera, hueso, bambú...), materiales microcompuestos (aleaciones, termoplásticos endurecidos, plásticos reforzados...), y macrocompuestos (acero galvanizado, vigas de hormigón armado...) [108]. Otra clasificación se hace respecto a la naturaleza de la matriz y del refuerzo, para la cual se tiene: naturaleza polimérica, metálica o cerámica. Y, por último, también se clasifican en función de la distribución de los diferentes tipos de compuestos, tanto de factores dimensionales como morfológicos de los refuerzos:

1. Fibras continuas: orientadas, o distribuidas aleatoriamente.
2. Fibras cortas: orientadas, o en disposición aleatoria.
3. Particulado (macropartículas esféricas, planas, elipsoides, irregulares, huecas).
4. Dispersión reforzada, como los particulados, pero con la limitación en el tamaño de partícula por debajo de  $1\mu\text{m}$ .
5. Estructuras laminares.
6. Esqueletos o redes interpenetrantes.
7. Multicomponentes, fibras, partículas, etc.

Por lo tanto, un material compuesto será un sistema heterogéneo, polifásico, en el cual habrá que distinguir una fase principal o matriz y una secundaria o fase dispersa, que suele actuar de refuerzo [109]. Las funciones principales de la matriz son [110]:

- Fijación de las fibras en el ordenamiento geométrico deseado.
- Transmisión de los esfuerzos a las fibras.
- Protección a las fibras frente a los esfuerzos de compresión.
- Protección a las fibras de los medios externos.

El segundo componente de un material compuesto es el refuerzo. Dicho componente es el encargado de suministrarle mayor resistencia y un buen comportamiento mecánico al material. En los años 70, comenzó el desarrollo de las fibras avanzadas de alto módulo elástico con materiales como boro, carbono, carburo de silicio y alúmina. Estas fibras se han utilizado como refuerzo de matrices metálicas, cerámicas o poliméricas. Sin embargo, estos valores de resistencia están limitados por la orientación de las fibras en la matriz, es decir, por su carácter anisotrópico. Se ha demostrado, que los mayores valores de resistencia se obtienen en la dirección longitudinal de la fibra, siendo casi nulos en la transversal. Por lo tanto, los materiales compuestos reforzados con fibras presentan anisotropía, la cual puede ser evitada empleando en los materiales compuestos dispositivos en laminados o tipo sándwich, así como partículas esféricas como refuerzo.

Los estudios más recientes, como ya se ha comentado anteriormente, se centran en materiales nanocompuestos de matriz polimérica [111, 112] y cerámicos nanocristalinos [113], ya que se ha demostrado que se puede mejorar tremendamente las propiedades de estos sistemas, en comparación con los materiales compuestos de escala micrométrica. Por ejemplo, la dispersión de nanopartículas en termoplásticos, aumenta tanto la resistencia a tracción como la dureza y el módulo de Young, en comparación con el polímero puro.

### **2.2.1. Matrices poliméricas**

Las matrices poliméricas, en general, son compuestos orgánicos de elevado peso molecular, producto de reacciones de polimerización por adición o condensación de diferentes compuestos de base. La longitud de la cadena de átomos que constituye cada uno de los polímeros determina una propiedad básica polimérica conocida como peso molecular y puede alcanzar varios cientos de unidades de longitud. Cuando el peso molecular aumenta, las propiedades mecánicas (como la tensión máxima a la tracción y tenacidad) mejoran [114].

Sin embargo, el aumento de las propiedades mecánicas es menos acusado cuanto mayor es el peso molecular, y además la facilidad de procesar un polímero disminuye rápidamente debido a que el punto de fusión y la viscosidad de éste aumentan.

Las macromoléculas se pueden unir entre sí por fuerzas de diversa intensidad. Cuando estas fuerzas son de baja intensidad, podrán ser superadas con un simple calentamiento dando lugar al plástico fundido. Los polímeros con estas características reciben el nombre de **termoplásticos** y se pueden fundir o plastificar con un incremento de temperatura. Cuando las fuerzas de unión de estos filamentos entre sí son tan intensas que llegan a igualar a las de construcción de ellos mismos, se romperán antes de separarse, lo que implica que al incrementar la temperatura no podrán cambiar de estado sólido a líquido, denominándose a estos polímeros termoendurecibles o **termoestables**. Hay un tercer tipo de polímeros denominados elastómeros que no se tratará en este análisis debido a su comportamiento totalmente distinto al de los otros dos [115].

En el caso de los termoestables, las uniones entre cadenas se crean por reacciones químicas de reticulación, también denominado curado. Estas reticulaciones pueden unir muchas cadenas poliméricas en una única red tridimensional. Cuando el curado se completa, se produce un aumento del peso molecular de una forma drástica, hasta un valor prácticamente imposible de medir. Por otro lado, las propiedades térmicas como el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), dejan de tener sentido, ya que el polímero se degrada antes de alcanzar cualquiera de estas temperaturas [110].

En cambio, los termoplásticos no reticulan así y se ha de llegar a un compromiso entre el peso molecular y la procesabilidad para poder obtener unas propiedades térmicas y mecánicas aceptables. Aún así, tienen una ventaja frente a los termoestables, una vez que se funden se les puede dar forma fácilmente y, por lo tanto, en función del tipo de matriz empleada, variarán las características del material compuesto final [116].

Las tensiones de contracción generadas durante el proceso de polimerización, que es una reacción exotérmica, y las tensiones térmicas provocadas por las diferencias entre el coeficiente de expansión de la matriz y el refuerzo, pueden afectar a las microtensiones propias de los materiales compuestos. Las tensiones provocadas por la contracción del polímero pueden ser suficientes para producir microfisuras durante el proceso de reticulación.

Uno de los factores críticos en las prestaciones de todas las matrices poliméricas es la máxima temperatura a la que pueden ser utilizadas en condiciones de servicio. Este

valor normalmente viene caracterizado por la temperatura de transición vítrea o por la temperatura de distorsión térmica (HDT).

Las resinas termoplásticas pueden ser amorfas o parcialmente cristalinas. Estas últimas suelen tener HDT superiores y mayor resistencia a los solventes. Las resinas termoestables son amorfas y difieren bastante en sus  $T_g$  y en la resistencia al ataque por disolventes [117]. Se puede realizar una clasificación de las matrices termoestables, en función de la temperatura de utilización, como se muestra en la *Tabla 2.2*.

*Tabla 2.2. Clasificación de las resinas termoestables en función de la temperatura de utilización.*

BAJAS TEMPERATURAS	Poliéster: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Isoftálica</li> <li>• Ortoftálica</li> </ul>
MEDIAS TEMPERATURAS	Viniléster, Epoxi
MEDIAS-ALTAS TEMPERATURAS	Fenólica
ALTAS TEMPERATURAS	Bismaleimida, Poliimida Esteres cianato, Polieteramida

Las resinas precursoras de las matrices termoestables, pueden sufrir diferentes reacciones de polimerización a la hora de curar. Distinguimos así:

- Reacciones de polimerización por adición, normalmente mediante radicales.
- Reacciones de polimerización por condensación de grupos funcionales.

Al primer grupo pertenecen las resinas de poliéster insaturado, resinas viniléster u otros sistemas de dobles enlaces. Generalmente, presentan unos tiempos de endurecimiento cortos debido a la elevada velocidad de polimerización por radicales. Al segundo grupo pertenecen resinas tales como las epoxídicas y las fenólicas. Las resinas epoxi y poliéster cubren un amplio grupo de compuestos químicos y se pueden corresponder con un amplio intervalo de propiedades físicas y mecánicas.

Las resinas termoestables son normalmente isotrópicas, pero pierden sus propiedades de rigidez a la temperatura de distorsión térmica, que define un límite superior efectivo para su uso en componentes estructurales [118]. Las resinas epoxídicas son generalmente superiores a las de poliéster en este aspecto, pero están disponibles otras resinas que son estables a temperaturas más altas, tales como las poliamidas aromáticas y las poliimidas. Las resinas epoxídicas tienen una mayor resistencia y propiedades

elásticas con una menor contracción en el curado y un menor coeficiente de dilatación térmica. La resistencia de la interfase entre la resina y la fibra es también mayor para las resinas epoxi. Sin embargo, tienen la desventaja de poseer una viscosidad más elevada antes del curado y son más caras, lo que dificulta la viabilidad y el proceso de fabricación. Las resinas termoestables se consideran normalmente como sólidos frágiles [119].

En la *Tabla 2.3* se resumen las diferentes características de las matrices termoestables, que es el tipo de resina utilizada en el proyecto.

*Tabla 2.3. Características de las matrices termoestables.*

Propiedad	Matriz				
	Poliéster insaturado	Resina Epoxi	Resina Fenólica	Resina Viniléster	Resina Poliimida
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,17-1,26	1,17-1,25	1,25-1,3	1,17-1,25	1,27-1,42
Alargamiento (%)	< 3	6-8	< 3	3,5-7	6-10
Fluencia	Muy baja				
Temperatura de Moldeo (°C)	T <sub>amb</sub> hasta 180	T <sub>amb</sub> hasta 170	150-190	T <sub>amb</sub> hasta 175	≅ 350
Temperatura de Reblandecimiento	80 - 160	80 - 130	100 – 150	100 - 150	260
Propiedades reológicas	Muy buenas				Función de la resina
Calor de reacción	Reacción exotérmica dependiente de la geometría de la pieza				
Contracción de fraguado (%)	6 - 10	1 - 3	0,5 – 1,5	0,1 - 1	0,5 – 0,7
Contracción posterior (%)	Hasta 3	Prácticamente ninguna	Hasta 0,4	Hasta 1	Casi ninguna
Resiste a:	Agua, soluciones acuosas, fuel, gasolina	Alcohol, gasolina, benzol, aceites y grasas	Alcohol, gasolina, benzol, aceites y grasas	37% HCl, ClO <sub>2</sub> , agua salina, alquitranes	-
No resiste a:	Agua hirviendo, ácidos y lejías, benzol y alcohol	Agua hirviendo, ésteres, ácidos y bases, cetonas.	Ácidos y bases concentradas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 75%, NaCl al 6%, NaOH al 15%, agua hirviendo	-
Inflamabilidad	No autoextinguible	Difícilmente inflamable, después arde	Difícilmente inflamable	No autoextinguible	-

### 2.2.2. Fibras de refuerzo y sus tipos

Es muy importante realizar una selección apropiada del tipo, la cantidad y la orientación de las fibras a la hora de fabricar un material compuesto, ya que estos aspectos influyen

directamente en las características del material. Presentadas bajo la forma de filamentos, en mayor o menor tamaño, son las responsables de conferir las propiedades mecánicas interesantes al material. Entre sus principales características destacan sus buenas propiedades mecánicas (elevada resistencia a la tracción específica y elevado módulo específico), su ligereza, su resistencia térmica, su compatibilidad con las resinas, su dureza, su rigidez y su adaptabilidad al proceso de fabricación.

En la mayoría de los casos, el refuerzo representa entre el 30 y el 70% del volumen del material compuesto, dependiendo del tipo de refuerzo y del proceso de fabricación empleado [105].

Los tipos de fibras de refuerzo se pueden clasificar según su origen [114], tal y como se muestra en la *Tabla 2.4*.

*Tabla 2.4. Clasificación de fibras en función de su origen.*

FIBRAS DE ORIGEN MINERAL	Fibras cerámicas (Carburo de silicio, Alúmina-Zircona, basalto, etc.)
	Fibras Metálicas
	Fibras de origen inorgánico (Carbono, Vidrio, Boro)
FIBRAS DE ORIGEN ORGÁNICO	Aramida, Polietileno, etc.

Las fibras de más altas prestaciones, en cuanto a sus excelentes propiedades mecánicas, son la fibra de vidrio, la fibra de carbono y la fibra de aramida. Las fibras se pueden presentar de diferentes formas: bajo forma lineal, como fibra corta o larga; como conjunto superficial, en forma de tejido o Mat; como ensamblaje multidireccional o como whisker. Existe también la posibilidad de utilizar distintos tipos de fibra en el mismo material compuesto, dando lugar a los llamados “híbridos”, donde se conjugan las propiedades de las fibras de las que se parte.

En la *Tabla 2.5* se resumen las propiedades de distintos tipos de fibras.

Tabla 2.5. Características comparadas de los principales tipos de fibras utilizadas como refuerzo.

Fibra		Precio (€/Kg)	Densid. (g/cm <sup>3</sup> )	Diám. (μm)	Mód E (GPa)	Tensión máxima a tracción (MPa)	Resistencia térmica (°C)
Sintéticas	Aramida	20-46	1,39–1,47	12	58-186	2800-3400	150-425
	Polietileno	20-46	0,97	27-38	87-172	2600-3300	< 100
Vidrio	Vidrio C	4 -20	2,45	20	71	3100	750
	Vidrio E	1 – 4	2,6	8-20	72-73	3400-3500	840
	Vidrio R o S	8 – 46	2,5-2,53	10	86-87	4400-4600	970
Carbono	Carbono HT	25	1,75-1,83	7-8	228-238	2700-3500	Hasta 3000
	Carbono HS	36 -46	1,78-1,83	5-7	230-270	3900-7000	
	Carbono HM	100	1,79-1,91	6,5-8,0	350-490	2000-3200	

### 2.2.2.1. Fibra de vidrio como refuerzo

La fibra de vidrio es el refuerzo más utilizado en la fabricación de materiales compuestos. Las razones de un uso tan mayoritario en la realización de composites se encuentra en la conjunción de diversas características de estas fibras, tales como un precio competitivo, disponibilidad, buena manipulación, facilidad a la hora de procesar, buena relación propiedad/coste, y una alta resistencia.

Las principales características de la fibra de vidrio son:

- Buena adherencia fibra-matriz.
- Resistencia mecánica específica muy alta.
- Buenas propiedades dieléctricas.
- Incombustibilidad.
- Estabilidad dimensional.
- Buena resistencia a los agentes químicos.

Existen diferentes tipos de fibra de vidrio que difieren básicamente en su composición química, presentando por lo tanto, diferentes propiedades. De todas ellas la fibra de vidrio más comúnmente empleada, y la que a su vez hemos utilizado en nuestra investigación, es la conocida como vidrio-E, debido a su buena relación propiedades/precio.

- **Vidrio E (eléctrico):** explotada en un principio únicamente para aplicaciones eléctricas, es la de más bajo coste.
- **Vidrio R (resistencia) o S (“strength”):** tienen mayor resistencia que el tipo E. Se usan principalmente en el campo de la aviación, espacio y armamento.
- **Vidrio A (alto contenido en álcali):** Menos resistentes mecánicamente que las anteriores.
- **Vidrio C (“chemical”):** Se caracterizan por su buena resistencia química. Mecánicamente estarían entre las fibras A y E.
- **Vidrio D (dieléctrico):** Gracias a sus propiedades dieléctricas se utilizan para materiales electrónicos en telecomunicaciones, como radares y ventanas electromagnéticas.
- **Vidrio B (Boro):** De excelentes propiedades eléctricas y gran durabilidad, es borosilicato de calcio con bajo contenido en álcali.
- **Vidrio X:** Con base de  $\text{Li}_2\text{O}$  por su transparencia a los Rayos X.

Es importante tener en cuenta la presentación industrial de la fibra de vidrio (*Tabla 2.6*), debido a que las propiedades de los materiales compuestos dependen básicamente de la relación volumétrica fibra/matriz y de la ordenación de las fibras en la matriz.

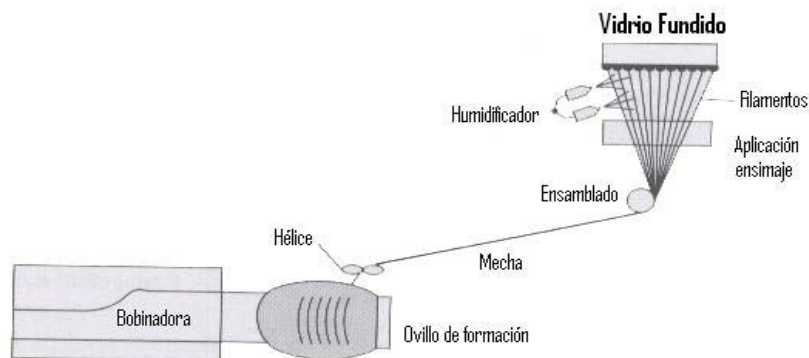
*Tabla 2.6. Diferentes presentaciones de la fibra de vidrio.*

<b>MAT</b>	Superficie, Hilos cortados o continuos
<b>ROVING</b>	Directo, Ensamblado, Spun roving Voluminizado, Texturizado
<b>TEJIDO</b>	Equilibrado, Orientado, Unidireccional
<b>HILOS CORTADOS</b>	Refuerzo termoplásticos Refuerzo escayolas Usos varios
<b>VARIOS</b>	Fibra molida Complejos Mat-Tejido



### 2.2.2.2. Fabricación de la fibra de vidrio

Son numerosos los procedimientos que conducen a la producción de fibras de vidrio pero, en general, el principio sobre el cual se basan es siempre el mismo (*Figura 2.16*): el estiramiento a muy alta temperatura, por tracción mecánica o por acción de fluidos en movimiento de una veta o vena de vidrio fundido y su inmediata solidificación [114].



*Figura 2.16. Detalle de la fabricación de la fibra de vidrio.*

En todos los métodos de fabricación se distinguen las siguientes fases:

1. **Composición-Fusión:** Las materias primas, finamente molidas, se dosifican con precisión y se mezclan de forma homogénea. Esta mezcla se funde en un horno, que en el caso del vidrio E, es a una temperatura de 1550°C.
2. **Fibrado:** El vidrio fundido es distribuido por canales y alimenta, a unos 1250°C, a las hileras, que son baños de platino/rodio en forma prismática y agujereados en su base. A la salida de la hilera, el vidrio se estira a gran velocidad y se enfría, primero por radiación y después por pulverización del agua.
3. **Ensimado:** Para corregir los defectos producidos sobre los filamentos durante el proceso, tales como la abrasión o los ataques del agua, es necesario revestir los filamentos con una fina película (ensimaje), constituida por una dispersión acuosa de diversos compuestos químicos, una vez salen de las hileras. El ensimaje es necesario, ya que sin él, el filamento no se adaptaría a los procesos de transformación.
4. **Bobinado:** El conjunto de filamentos se agrupa en una o varias unidades para dar lugar a productos finales (roving directo) o productos intermedios (ovillos), que se bobinan según diferentes formas y geometrías.

5. **Secado:** Los productos procedentes del bobinado se pasan por diferentes dispositivos de secado, con objeto de eliminar el exceso de agua que se había disuelto en el ensimaje.

### **2.2.2.3. Aplicaciones de la fibra de vidrio**

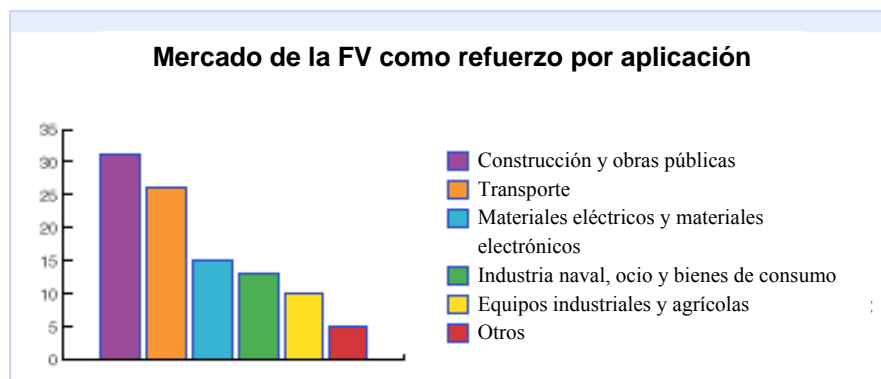
Los composites reforzados con fibra de vidrio, tanto fibra continua como discontinua, han encontrado un gran número de aplicaciones, tanto de bajas prestaciones (en paneles de aviones), como en aplicaciones de altas prestaciones o estructurales (en lanzacohetes) [110].

El material de refuerzo más usado en polímeros termoestables es la fibra de vidrio de los cuales, el 90% son de poliéster. Estas resinas de poliéster insaturado reforzadas con fibra de vidrio se utilizan para paneles de automóviles y para prótesis, para fabricación de botes pequeños y componentes de baño y para tuberías, tanques y conductos en los que se requiere una gran resistencia a la corrosión. El uso de estas resinas con refuerzo de fibra de vidrio ha reemplazado a materiales como los termoplásticos de alta resistencia, madera, acero al carbono, vidrio y acrílico, lámina, cemento, yeso, etc. En cuanto a las aplicaciones en las industrias, las que más la utilizan son la automotriz, marina y la construcción.

La mayoría de los productos reforzados con fibra de vidrio se hacen con vidrio tipo E, que tiene buenas características eléctricas y mecánicas y alta resistencia térmica. Si se utiliza vidrio S se obtiene una tensión máxima un 30% más alta, así como un módulo elástico un 18% mayor. Sus usos más comunes son en suelos para aviones, palas de helicóptero, envases a presión y en la industria automovilística, donde está sustituyendo a los metales, logrando un sistema menor peso y el consiguiente ahorro de combustible.

A escala mundial, las aplicaciones de la fibra de vidrio como refuerzo son muy numerosas (*Figura 2.17*). La construcción y las obras públicas son los mayores campos de aplicación (31%), seguido del sector del transporte (26%). La aplicación de la fibra de vidrio en materiales eléctricos y electrónicos representa una media mundial del 15%, llegando en Asia a alcanzar en torno al 30%, debido a la fuerte industria de materiales electrónicos (placas de circuitos impresos). La industria naval, el ocio y los bienes de

consumo representan una media mundial del 13% pero, gracias a la industria naval, mucho más desarrollada en América del Norte, este índice queda en torno del 20% en este continente. A equipos industriales y agrícolas corresponden el 10% del total, si bien esta aplicación es mayor en Europa (aproximadamente el 15%), debido al gran uso de sus materiales compuestos en tanques, silos, tuberías, etc. [120].



*Figura 2.17. Mercado de la fibra de vidrio como refuerzo por aplicación.*

De acuerdo con las estadísticas, el mercado mundial de refuerzos de fibra de vidrio fue de aproximadamente 2,5 millones de toneladas en el año 2000. De 1994 al 2000 este mercado tuvo una media de crecimiento anual de 5,7%, del 12,5% en 2005 y de hasta un 20% el estimado hasta 2010.

Como se observa en la *Figura 2.18*, los principales mercados geográficos de aplicación de la fibra de vidrio como refuerzo son América del Norte (47%), Europa (28%) y Asia (23%). Asia es considerada una región de rápido desarrollo porque, algunos países como Corea y China, también están entrando en el mercado con la construcción de fábricas de materiales para refuerzo, y porque otras regiones son ahora favorables para poder fabricar los equipos de telecomunicaciones, electrónicos y químicos (Tailandia, Indonesia, Malasia). Durante esos seis años (1994-2000), América del Norte vivió un crecimiento estable (4,5%) y en cuanto a la economía europea sufrió periódicamente subidas y bajadas ( $\pm 6,5\%$ ).

Sin embargo, hay que destacar que en sectores como el automovilístico de competición o el deportivo, la fibra de carbono está desbancando a la fibra de vidrio, debido al peso más bajo de la fibra de carbono.

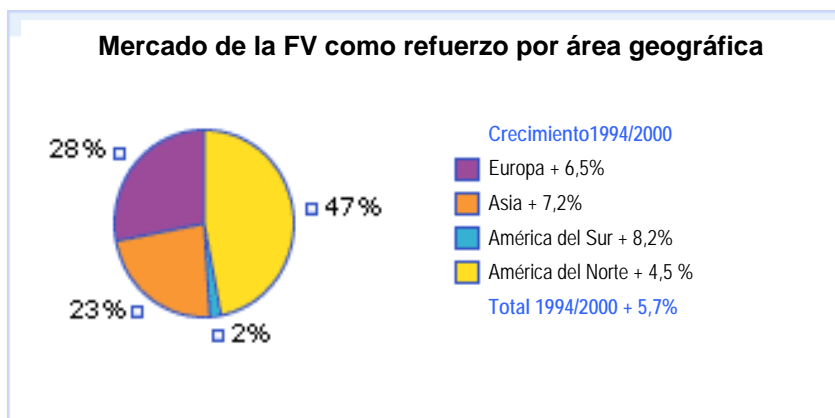


Figura 2.18. Mercado de la fibra de vidrio como refuerzo por área geográfica.

### 2.3. Fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica

El proceso de fabricación de este tipo de materiales puede y debe concebirse como una única operación, dada la capacidad del material de adaptarse a formas complejas, formando conjuntos integrados. En algunos casos se exige una maquinaria desarrollada específicamente y en otros, en cambio, una adaptación de la ya existente. Las posibilidades de corrección de una pieza acabada (mecanizado, soldadura...), manteniendo las características para las que ha sido concebida, es uno de los retos que, junto con el desarrollo de nuevos métodos de fabricación, materias primas, diseño, caracterización y durabilidad presentan los materiales compuestos. En la *Figura 2.19* se muestra en resumen los procesos de fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica.

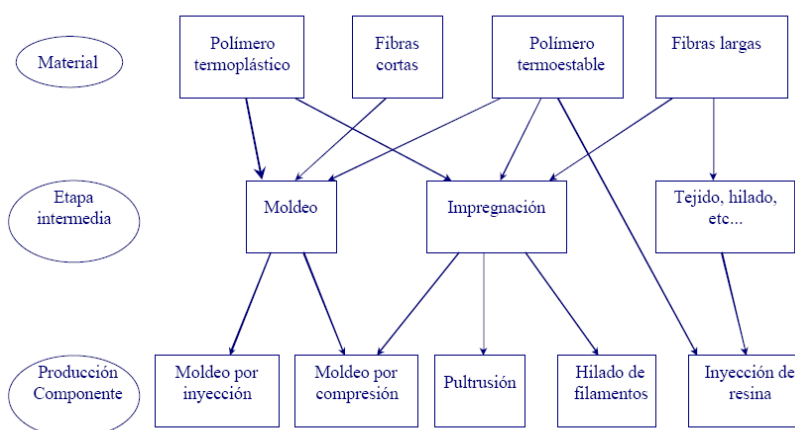


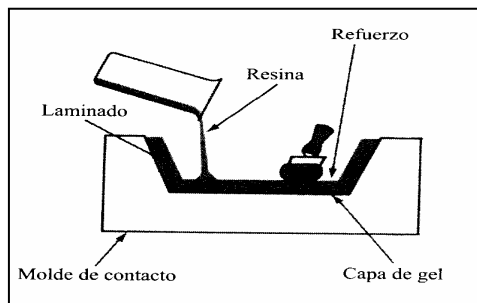
Figura 2.19. Resumen de los procesos de fabricación de los materiales compuestos según los materiales de partida.

Los procesos de fabricación se pueden dividir en dos grandes grupos, los de molde abierto y los de molde cerrado [121].

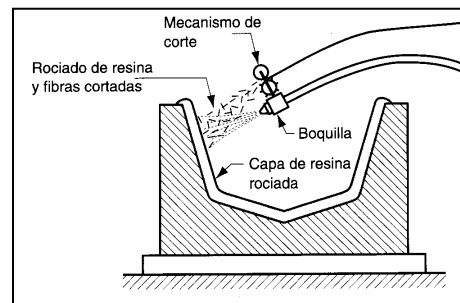
### 2.3.1. Procesos de molde abierto

Los métodos por los cuales pueden fabricarse materiales compuestos en molde abierto son los siguientes:

- **Método de contacto manual (“Hand lay-up”)**: Se colocan sobre el molde fieltros de fibra enrollada, mechas trenzadas y otros tejidos hechos de fibras y se impregnan con resina a brocha y pasando un rodillo. Se ponen capas hasta que se llegue al espesor de diseño. El moldeado cura sin calor ni presión (*Figura 2.20*).
- **Proyección (“Spray-up”)**: Se proyectan simultáneamente hilos cortados y resina a un molde preparado y se pasa el rodillo antes de que la resina cure (*Figura 2.21*).



*Figura 2.20. Método de impregnación manual.*



*Figura 2.21. Método de proyección (Spray-up).*

- **Bolsa de vacío, saco de presión, autoclave**: Se impregnan capas de fibras, normalmente hojas unidireccionales, con resinas y se curan parcialmente para formar un preimpregnado. Las hojas de preimpregnado se colocan en la superficie del molde en orientaciones determinadas, se cubren con un saco flexible, y se consolidan usando vacío o presión en autoclave a la temperatura de curado requerida (*Figura 2.22*).

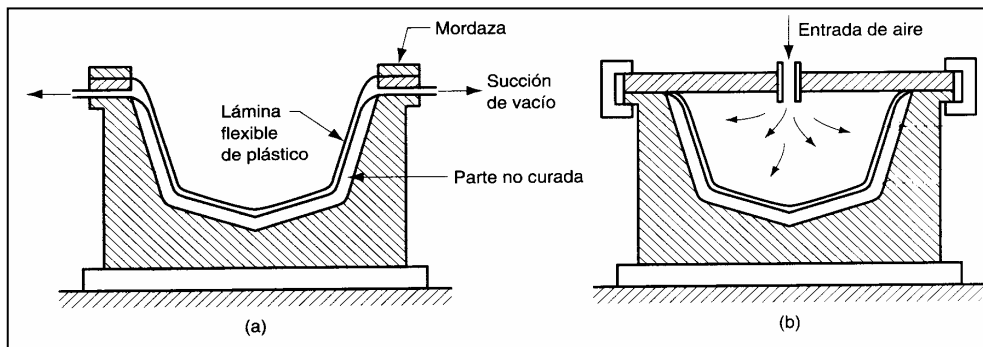


Figura 2.22. Procedimiento de moldeo con saco: (a) a vacío y (b) en autoclave.

- **Enrollamientos de filamento (Filament winding):** Mechas o hilos continuos de fibra pasan sobre rodillos y guías hasta un baño de resina y son enrollados después, sobre un mandril (Figura 2.23).

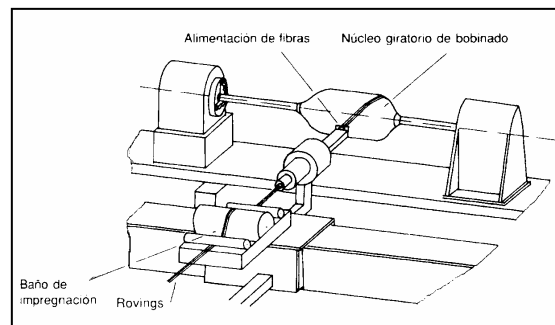


Figura 2.23. Enrollamiento de filamentos.

- **Moldeo de centrifugación:** Se introducen mezclas de fibras y resina en un molde rotatorio y se deja curar in situ.

### 2.3.1.1. Plásticos reforzados con fibra de vidrio (GRP)

De todos los materiales compuestos fabricados por molde abierto, los más utilizados son los GRP (Glass Reinforced Plastics, Plásticos Reforzados con Vidrio). Este tipo de laminados se pueden fabricar tanto por el método de contacto como por bolsa de vacío. Los GRP se desarrollaron en el Reino Unido durante la Segunda Guerra Mundial, para sustituir el contrachapado de madera de la carcasa de los radares de los aviones. En aplicaciones civiles, el GRP ganó aceptación en la década de los 50 para la construcción de embarcaciones. También se ha utilizado ampliamente en los sectores de automoción y equipamiento deportivo, aunque ahora mismo se tiende a sustituir la fibra de vidrio

por fibra de carbono, debido a su menor peso y mayor resistencia específica, dando lugar a los CFRP (Carbon Fibre Reinforced Plastic).

De las aplicaciones principales de los GRP se podría destacar:

- *Tanques de almacenamiento.* A partir de GRP se fabrican tanques de capacidades de hasta 5000 m<sup>3</sup> (*Figura 2.24*) [122]. Los de menor tamaño, se pueden realizar con mat de hilos cortados como refuerzo, sobre un corazón de termoplástico que hace de preforma. Los más elaborados, se realizan utilizando también tejidos mixtos y mediante enrollamiento de filamentos para ganar resistencia. La mayoría de estos tanques se utilizan para almacenamiento de productos químicos debido a su resistencia e incluso para transporte de residuos nucleares [123].



*Figura 2.24. Tanques de 5000 m<sup>3</sup> de capacidad de ácido fosfórico construidos en GRP en una planta de fertilizantes en Indonesia [122].*

- *Construcción.* Los GRPs se utilizan también con asiduidad para el sector de la construcción de edificios (tejados laminados, marcos de puertas, toldos, chimeneas, etc.). El uso de GRP produce una mayor rapidez de construcción y disminuye el peso de los materiales transportados. Otra aplicación que ha experimentado un gran desarrollo en los últimos tiempos es el uso de GRPs en construcción de infraestructuras, ya sea en puentes completos de GRP (*Figura 2.25a*) [124,125] o como recubrimientos de estructuras de hormigón para evitar su deterioro por la intemperie (*Figura 2.25b*) [126].



Figura 2.25. a) Instalación de un puente de GRP [125] y b) reforzado de pilares de hormigón [126].

- *Aplicaciones náuticas.* Existe una gran variedad de modelos y tamaños de embarcaciones, en las que las superestructuras o su casco son fabricados por GRP. De hecho, este tipo de material compuesto es el más utilizado para la fabricación de embarcaciones de recreo y militares, de tamaño pequeño-medio (Figura 2.26).



Figura 2.26. Embarcaciones civiles y militares construidas con GRP [123].

- *Tuberías y conducciones.* Los sistemas de tubería de GRP se utilizan en multitud de aplicaciones, tanto enterradas como en superficie. Las más destacadas son:
  - Sistemas de extinción de incendios.
  - Sistemas de refrigeración.
  - Sistemas de distribución de agua de consumo y desecho.
  - Sistemas de gas y carburantes.

La introducción de nanofibras de carbono en este tipo de materiales compuestos podría mejorar su aplicabilidad, al conferir éstas al material conductividad eléctrica. Esta conductividad permitiría su uso en aplicaciones en las que es importante la descarga de



electricidad estática por posible peligro de explosión como en el transporte y almacenaje de combustibles y productos químicos. La conductividad eléctrica se consigue actualmente mediante la adición de negro de humo en altos porcentajes y con el uso de resinas especiales conductoras, cuyo precio es muchísimo más alto que las resinas de poliéster insaturado que se utilizan en este tipo de aplicaciones. En aplicaciones náuticas, un material de estas características podría ser utilizado como *antifouling* mediante el paso de corriente eléctrica a través del casco.

En la bibliografía, las referencias sobre este tipo de materiales compuestos son escasas. Únicamente se han publicado trabajos de laminados CFRP reforzados con CNF y matriz epoxi. Iwahori y col. [127] en 2005 encontraron mejoras sustanciales en las propiedades mecánicas a flexión y compresión de los laminados por la adición de CNF, mientras que Arai y col. [128] informaron en 2008 de mejoras en la tenacidad a la fractura superiores al 50% en medidas en modo I y II, al añadir CNF a la composición de los laminados.

#### **2.3.1.2. Gel-coats**

Aunque los gel-coat no son considerados como materiales compuestos como tales, se ha considerado que deberían encontrarse englobados en este apartado ya que, formalmente, cumplen los requisitos de la definición de material compuesto. Un gel-coat es un recubrimiento de poliéster que, aplicado a la superficie de un molde utilizado en la fabricación de una pieza polimérica o de material compuesto, se convierte en parte integral del producto final. La función de los gel-coats es la de proteger al material sustrato que recubre contra productos químicos, el medio ambiente o la humedad, conformando así, superficies que son de elevada durabilidad, de muy buena apariencia y con una alta gama de colores, pudiéndose eliminar la necesidad de otro proceso de acabado superficial.

Si bien el uso del gel-coat es opcional y el color final de la pieza se puede conseguir por otros métodos, es evidente que debe ser utilizado cuando las especificaciones de la pieza exijan una o varias de las características siguientes:

- Calidad y estabilidad de color
- Resistencia a la intemperie

- Resistencia al agua
- Resistencia al calor
- Resistencia a la abrasión
- Ausencia de porosidad superficial
- Alto brillo, permanente en el tiempo
- Resistencia a los productos químicos

Los componentes de un gel-coat son muy variados, en función de las propiedades que se deseen conferir al mismo:

- *Resinas:* El ingrediente principal de todo gel-coat es la resina de poliéster. La composición de la misma le da las propiedades básicas al gel-coat curado; un buen compromiso entre flexibilidad, resistencia química, resistencia al medio ambiente y coste.
- *Catalizadores y Aceleradores:* Normalmente se usan como aceleradores sales orgánicas de cobalto. Los aceleradores reaccionan con el catalizador, peróxido de metiletilcetona, necesario para el curado del gel-coat y son utilizados para regular el tiempo de estabilidad en estado gel y curado.
- *Pigmentos:* Los pigmentos son partículas sólidas, insolubles en resinas de poliéster y sus disolventes que proporcionan cobertura y color a los gel-coats. Pueden ser de tipo orgánico o inorgánico, sintético o natural. Para que los pigmentos puedan contribuir con máxima eficiencia de cobertura y concentración de color, es necesario que sus partículas deban estar bien dispersas y de forma homogénea en el poliéster.
- *Cargas:* Las cargas no contribuyen a dar color con cobertura significativa al gel-coat, por esta razón, el tamaño de sus partículas es mayor que el de los pigmentos. Los dispersores de alta velocidad generalmente son suficientes para incorporarlas a la resina. La principal justificación de agregar cargas minerales a las formulaciones de los gel-coats es que disminuyen el coeficiente de dilatación térmica y dan mayor dureza. Las cargas más comúnmente utilizadas son el carbonato de calcio y el talco micronizado. El porcentaje de carga varía de acuerdo a cada aplicación, pero es importante que este porcentaje no sea elevado para no perjudicar las propiedades intrínsecas del gel-coat.

- *Disolventes:* Están clasificados en:
  - Disolventes reductores de viscosidad no copolimerizadores, cuya función es reducir la viscosidad del gel-coat para aplicarlo con pistola. Deben presentar como principal característica una tasa de evaporación extremadamente rápida. Generalmente, es usada la acetona para esta finalidad.
  - Disolventes copolimerizadores, que forman parte integrante del gel-coat curado. Al contrario que los anteriores, estos deben tener una tasa baja de evaporación. El disolvente más usado de esta categoría es el monómero de estireno.
- *Agentes Tixotrópicos:* Los gel-coats deben tener viscosidad suficientemente baja durante e inmediatamente después de la aplicación, pero deben tener una viscosidad suficientemente alta para minimizar problemas de escurrimiento o caída en superficies verticales. Estas exigencias opuestas son satisfechas por los agentes tixotrópicos que están constituidos por partículas extremadamente pequeñas (sílice o arcillas organófilas) con alta tendencia a flocular, originando un alto retículo tridimensional que aumenta considerablemente la viscosidad de la resina. Esta estructura flocular es fácilmente rompible por las altas tasas de cizallamiento a las que los gel-coats son sometidos durante la aplicación.
- *Protectores UV:* La energía contenida en las radiaciones ultravioleta puede romper ligamentos moleculares, cambiar el color o hacer quebradiza la base polimérica de los gel-coats. Los protectores UV tienen la función de absorber las radiaciones electromagnéticas contenidas en las radiaciones ultravioletas. Generalmente se usa para esta finalidad la hidroxibenzofenona.

La aplicación de la capa de gel-coat se realiza de manera uniforme, con un espesor comprendido entre 0,2 y 0,5 mm, bien a brocha, rodillo o pistola según el tamaño del molde, la preparación del operador o el tipo de gel-coat.

En el caso de los gel-coat cargados con CNF se podrían desarrollar aplicaciones relacionadas con la conductividad que confieren las nanofibras de carbono. Los gel-coat conductores tienen aplicaciones inmediatas en el campo de la disipación de cargas estáticas (recubrimiento de tanques de combustible, habitaciones “limpias”) o recubrimiento de dispositivos para evitar interferencias electromagnéticas.

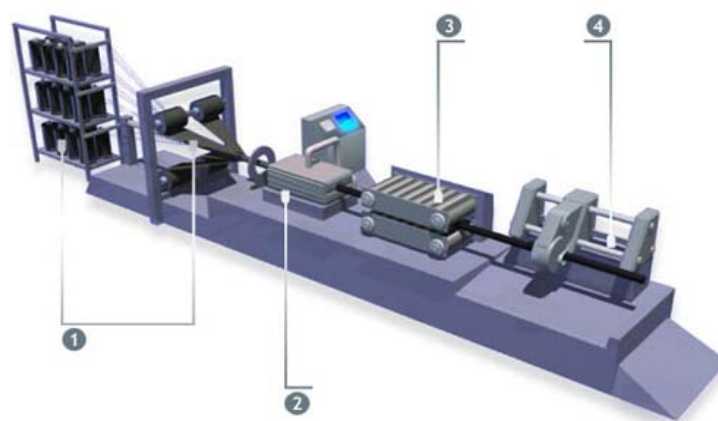
La bibliografía al respecto es también bastante escasa, existiendo artículos publicados sobre algún tipo de recubrimiento cargado con CNF [129] en el que se aportan valores de conductividad elevados. Allaoui y col. [130] en 2008 aportaron estudios acerca de la formación de redes de conducción en láminas delgadas de epoxi con CNF, que dieron altos valores de conductividad.

### 2.3.2. Procesos de molde cerrado

La producción a través del molde cerrado es reconocida como un medio de fabricación de piezas de calidad superior al de molde abierto, principalmente debido a los acabados de ingeniería, excelente y suave en ambas caras.

#### 2.3.2.1. Pultrusión

La Pultrusión es un proceso rentable y automatizado para fabricar de forma continua perfiles de corte transversal constantes (*Figura 2.27*). Aunque fue desarrollado a principios de los años 1950, la pultrusión se ha ganado una posición en el mercado y ahora es reconocido como uno de los métodos de producción de compuestos más versátil [110].



*Figura 2.27. Maquinaria estándar de un proceso de Pultrusión.*

El proceso comienza cuando se tira de las fibras de refuerzo, en forma de roving, tejido, mat, etc., que están colocadas en forma de bobinas al comienzo de la línea (1, de la *Figura 2.27*). El refuerzo se impregna de resina líquida al pasar a través de un baño o a

través de una zona, donde la resina se proyecta con inyectores (1). Las bandas de refuerzos impregnadas pasan a través de una zona de conformado, donde son preformadas con la forma de la sección del molde. Una vez preformadas entran en el molde (2), que tiene la forma precisa de la sección que se pretende obtener, en donde a través de un proceso térmico y de presión se hace polimerizar la resina termoestable a través de una reacción altamente exotérmica, obteniéndose la forma final de la pieza. Una vez que el perfil sale del molde se le deja enfriar a temperatura ambiente, mediante una corriente forzada de aire o mediante una corriente de agua, mientras es continuamente tirado mediante un mecanismo, que simultáneamente engancha y tira del perfil (3). El perfil sale del mecanismo de tirado y es cortado automáticamente a la longitud requerida mediante una cortadora (4).

Más del 90% de los productos fabricados mediante este proceso están formados por fibra de vidrio con poliéster. Cuando se requiere una alta resistencia a la corrosión se usan resinas de viniléster. Si lo que se requiere es un material que combine altas propiedades mecánicas y eléctricas se usan resinas de epoxi, y cuando se necesitan combinar una alta resistencia a la temperatura y altas propiedades mecánicas se usan las resinas epoxi combinadas con fibras de aramida y de carbono [114].

#### ***2.3.2.2. Moldeo por Compresión de Semielaborados: SMC***

Es uno de los procesos más económicos para la fabricación de grandes series de piezas de un tamaño medio/grande, aunque el volumen de termoestables transformado por esta técnica ha descendido un 12% desde 1990, debido a la optimización de otros procesos con un mayor poder de producción.

El moldeo por compresión de prepeg termoestables consiste en rellenar la cavidad de moldeo con un prepeg (mezcla diversos componentes, *Tabla 2.7*) en forma de lámina y mediante un proceso combinado de presión y temperatura, obtener la pieza final como consecuencia del curado de la resina. Este prepeg, (fabricado según el esquema de la *Figura 2.28*) puede ser moldeado directamente en prensa, sin necesidad de ser cortado de forma precisa. Para la producción en serie es importante reducir los tiempos de alimentación de los moldes [110,114].

Tabla 2.7 Componentes básicos del SMC.

<b>Resina</b>	Poliéster insaturado: Ortoftálicas; isoftálicas; pura maléica; viniléster carboxilada.
<b>Catalizador</b>	Comúnmente el PBTB (peróxido de terbutil benzoilo).
<b>Cargas</b>	Carbonato cálcico. Su función principal es de relleno y abaratamiento del producto, aunque también mejoran la rigidez o el aspecto superficial.
<b>Secantes</b>	Óxidos de magnesio. Se utilizan para madurar el SMC hasta niveles de viscosidad que permitan estabilizar el tiempo de vida del preimpregnado.
<b>Aditivos</b>	Varios tipos. Como desmoldeante interno se utiliza estearato de Zinc, que actúa como lubricante al fundir a 130°C.
<b>Fibra</b>	Vidrio. Contenido de 28-30% de fibra, longitud de 25mm.

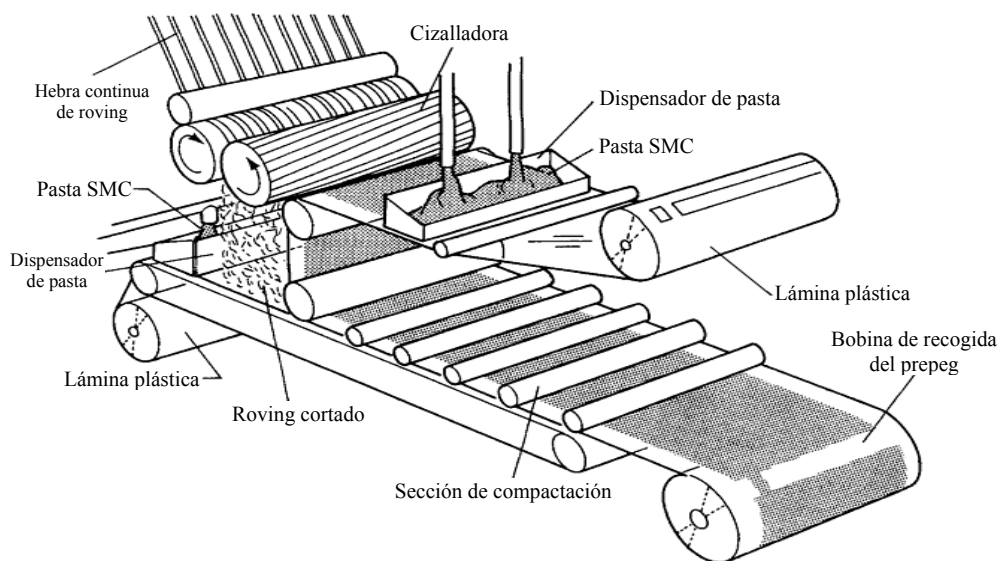


Figura 2.28. Proceso de fabricación de prepeg para SMC.

Existen diferentes tipos de SMC, que se clasifican en función de la distribución y el tipo de fibra de vidrio elegido [110]:

- **SMC-R:** Emplea un refuerzo de fibras largas cortadas de 3-7,5 cm de largo, distribuidas al azar en 2D. Incluyen nervaduras y están bien adaptados para piezas de sección variable. Es el más utilizado.
- **SMC-C:** Emplea un refuerzo de fibras de vidrio continuas con una orientación unidireccional, la cual le concede al composite una mayor resistencia en dicha dirección. Normalmente este tipo de SMC se produce con fibras al azar, denominadas SMC-C/R. Ambos permiten un contenido en fibra por encima del 70% en peso.
- **SMC-D:** Incorpora fibras largas direccionadas pero discontinuas como refuerzo. Estas fibras tienen generalmente una longitud de unos 10 cm o más.

- **SMC-C/D:** Este tipo de SMC combina las fibras cortas al azar y las continuas unidireccionales. Las fibras al azar mejoran la resistencia transversal, mientras la mayor resistencia mecánica se obtiene en la dirección de la fibra continua.

Las principales ventajas que aporta este proceso de fabricación son [131]:

- Gran volumen de producción.
- Gran capacidad de reproducibilidad.
- Dos caras buenas.
- Poca exigencia de trabajo.
- Gran flexibilidad de diseño.
- Reducción de Peso.

Las aplicaciones del SMC son muy numerosas, especialmente en la industria del transporte terrestre. Se pueden encontrar piezas construidas por SMC en vagones de ferrocarril, automóviles y camiones y en piezas para aplicaciones eléctricas y construcción, entre otras aplicaciones (*Figura 2.29*) [132].



*Figura 2.29. Imágenes de aplicaciones en las que se pueden utilizar piezas fabricadas mediante SMC.*

La aplicación de nanofibras de carbono como refuerzo en materiales compuestos SMC podría abrir una interesante línea de investigación, ya que la presencia de conductividad eléctrica en las piezas, de nuevo mejoraría el valor añadido y la aplicabilidad del material. Hasta ahora, las piezas de SMC que necesitan una cierta conductividad se obtienen mediante la adición de negro de humo, en una proporción elevada. En la bibliografía publicada, es destacable la ausencia de artículos de investigación en los que se apliquen nanofibras o nanotubos de carbono. Sin embargo, sí existen algunas líneas de I+D que apuntan en la dirección de las nanofibras de carbono. En 2003 se publicaron los primeros trabajos [133,134] dirigidos a disminuir el peso y la densidad del SMC, mediante la introducción de fibra de carbono en la formulación del SMC. Más tarde, en 2007 y 2008 se empezó a valorar la posibilidad de uso de refuerzos nanométricos [135,136] en las producciones de las empresas de SMC.

#### ***2.3.2.3. Moldeo por Transferencia de Resina***

El moldeo de materiales compuestos por transferencia de resina es un proceso en el que se inyecta la resina a presión en un molde en el que previamente se ha colocado el refuerzo seco. La principal diferencia con el resto de procesos es que la resina y el refuerzo entran en contacto por primera vez en el molde, en donde la resina fluye mojando el refuerzo. Posteriormente la resina cura y el producto es desmoldado.

Una de las principales ventajas de este proceso radica en la posibilidad de poder dirigir el refuerzo. Esto se traduce en la posibilidad de diseñar y producir materiales compuestos a medida, en función de las sollicitaciones que vaya a sufrir. Esta posibilidad de orientación del refuerzo hace que sea una vía de obtención de materiales estructurales muy adecuada para piezas que son de difícil fabricación por otros métodos.

Las principales técnicas del moldeo por transferencia de resina son el “*Structural Reaction Injection Moulding*” (SRIM) y el “*Moldeo por Transferencia de Resina*” (RTM). La principal diferencia de estas dos técnicas de moldeo radica en la inyección de la resina (*Figura 2.30*). En el proceso RTM, la resina catalizada es inyectada en un molde cerrado en el que se encuentra el refuerzo y una vez lleno tiene lugar la polimerización a temperatura ambiente o por aporte de calor. Por el contrario, en el SRIM se parte de componentes disociados, que se introducen por separado en una



cámara de inyección donde se produce la mezcla que posteriormente es inyectada en el molde. La reacción de polimerización se produce al mismo tiempo, de forma que este proceso sólo tiene sentido cuando la reactividad de la mezcla proporciona ciclos cortos [131].

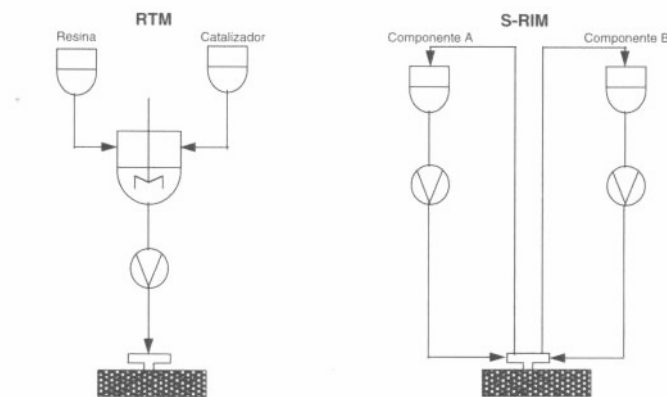


Figura 2.30. Esquemas de los procesos RTM y SRIM.

El proceso RTM se desarrolló a mediados de los 40, pero no alcanzó un nivel comercialmente competitivo hasta los 60 y 70, cuando su uso se generalizó a nivel industrial, empleándose para producir desde bañeras hasta contenedores, material de uso informático, etc. Hoy en día se emplea en infinidad de sectores, no obstante destacan por su importancia y repercusión en la industria aeroespacial, automovilística y militar.

El proceso de RTM es un proceso muy flexible en cuanto a la elección del material (resina y refuerzo) y además permite la fabricación de materiales compuestos de geometrías complejas y de diferentes tamaños, tanto a bajas como a altas presiones. No obstante una de las ventajas que ofrece esta técnica es la posibilidad de orientar el refuerzo y de añadir insertos (espumas, partes metálicas, etc.). Además es un proceso que permite soportar una producción en serie bastante amplia.

Tanto la técnica de RTM como sus derivados, siguen un proceso de fabricación muy similar, que básicamente se puede dividir en tres fases:

- I. Colocación del refuerzo o preforma en el molde.
- II. Inyección de la resina en el molde cerrado.
- III. Curado de la resina.

Debido a la gran capacidad y polivalencia del RTM como sistema de producción, las evoluciones que se han desarrollado, han sido basándose en el tipo de pieza que deben

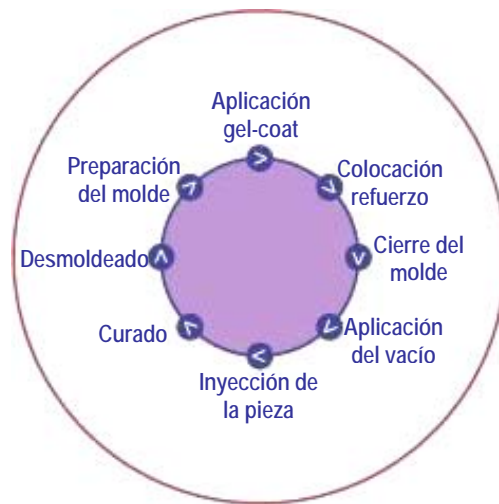
fabricar y en el nivel de producción que deben de soportar, con el fin de rendir con una mayor precisión. Estas evoluciones son el *RTM-light* o *VARTM (Vacuum-assisted RTM)* y el *RTM-MIT* (“*Inserto Múltiple De Moldeo*”), ambos mantienen el mismo procedimiento de fabricación pero con variaciones que se refieren principalmente a la presión de inyección que son capaces de aportar. Esto se refleja directamente en su capacidad de producción, la cual será su principal diferencia y la que determinará cual de estos procesos de producción debe de usarse en cada caso [137].

Las técnicas de RTM y RTM-MIT son capaces de inyectar a presiones mucho mayores, por lo que suelen ser utilizadas en el conformado de piezas estructurales de naturaleza aeroespacial, las cuales poseen un 60% en volumen de refuerzo. El RTM-light, por el contrario, posee una presión de inyección menor, por lo que su principal aplicación son piezas estructurales de la industria de la automoción, las cuales poseen hasta un 35% en volumen de refuerzo, aproximadamente.

El proceso de fabricación de RTM-Light es un proceso sencillo y bien definido. No obstante, se debe tener muy presente que es un proceso en el cual cada fase realizada afecta directamente a la siguiente, lo que provoca que la decisión tomada en una de ellas influya tanto al procesado de la misma, como a la calidad final de la pieza. Por ello, tanto el proceso de selección de las materias primas, como el control en la inyección y el curado, son de vital importancia.

Se trata de un proceso de producción muy bien estratificado, y con una secuencia de actuación clara y precisa, lo que ayuda a su implantación en la industria, ya que en cada fase posee un tiempo de actuación óptimo y fácil de determinar, el cual variará en función del diseño de la pieza y de los materiales escogidos [114,131].

Posiblemente una de sus principales ventajas frente al resto de técnicas de fabricación de materiales compuestos sea la relativa separación de cada etapa, sobre todo entre el proceso de moldeo y el del diseño de la arquitectura de las fibras. Al tener la etapa de preformado separada de la de inyección y curado (*Figura 2.31*), nos permite crear materiales particularmente adaptados para cubrir perfiles de demanda específicos.



*Figura 2.31. Etapas del proceso de RTM Light.*

Esto es completado por la posibilidad de combinar varios tipos de fibras y formas. De hecho, tanto el RTM como el RTM-Light nos permiten un elevado control tanto micro como macroestructural. Además es importante destacar otras ventajas que ofrece esta técnica:

- Buen acabado superficial por las dos caras.
- Capacidad de producir piezas grandes y complejas.
- Gran variedad de sistemas de resinas posibles.
- Gran variedad de sistemas de refuerzo posibles.
- Volumen y orientación de fibra perfectamente controlable.
- Posibilidad de incorporar núcleos e insertos a la pieza.
- Baja emisión de gases.

Por el contrario deben mejorarse ciertos aspectos de esta técnica de fabricación, como puede ser la falta de una verdadera mecanización, ciclos de moldeo más cortos para competir con los del SMC o la implantación de tecnologías de preforma.

Las aplicaciones de los materiales compuestos fabricados por RTM son variadas. Se encuentran piezas de RTM en náutica, turbinas eólicas, automoción y mobiliario urbano, entre otras (*Figura 2.32*).



*Figura 2.32. Aplicaciones de materiales compuestos fabricados por RTM.*

Con respecto a la introducción de nanofibras de carbono en la composición de este tipo de materiales compuestos, en la bibliografía se encuentran algunos trabajos recientes. En 2006 M. H. G. Wichmann y col. [138] y S. Ghose y col. [139] cargaron un composite obtenido por RTM con CNT y comprobaron un aumento en la conductividad eléctrica. En cuanto a las propiedades mecánicas, R. Sadeghian y col. [140] encontraron un aumento del 100% en la resistencia a la delaminación Modo I, añadiendo al material compuesto obtenido por RTM-ligth un 1% en peso de CNF. También Z. Fan y col. [141] hallaron mejoras en torno al 20% en la resistencia a la cizalla interlaminar con un 0.5% en peso de CNT. En 2008 Y. Zhou y col. [142] también informaron de mejoras en las propiedades mecánicas a flexión, tracción y comportamiento a fatiga. Por último, K-T. Hsiao y col. [143] comprobaron una disminución del 73% en el ángulo de *spring-in*, debido a la mejora en el coeficiente de expansión térmica y la contracción por la acción de las nanofibras de carbono.

### **2.3.3. Factores clave en el procesado**

A pesar de los avances significativos que se han realizado en los últimos años en el campo de los nanocomposites, el procesado de los mismos sigue siendo un aspecto a

mejorar en muchos casos. A continuación, se exponen los principales factores a tener en cuenta para obtener un composite de buenas prestaciones: dispersión, relación de aspecto y la interacción entre el polímero y los nanofilamentos (CNT y CNF).

#### ***2.3.3.1. Dispersión e interacción CNT-CNF/polímero***

El objetivo final de una buena dispersión es obtener una distribución homogénea de nanofilamentos individuales en toda la matriz polimérica. Sin una dispersión adecuada, los agregados de nanofilamentos de carbono actúan como defectos en lugar de como refuerzo en muchas ocasiones, perjudicando de este modo las propiedades mecánicas del material compuesto. La destrucción de los agregados de nanofilamentos de carbono o evitar su formación es un reto en la ciencia y tecnología de los nanomateriales compuestos y permitiría la dispersión de nanofilamentos individualizados. Las propiedades finales de dichos materiales dependen enormemente de estos factores.

La dispersión puede mejorarse reduciendo el número y el tamaño de los aglomerados previamente al procesamiento del composite. Esta reducción de los aglomerados puede llevarse a cabo mediante un molino de cuchillas o bolas o mediante un molino de rodillos [144]. Sin embargo, este procesamiento previo de los nanofilamentos de carbono agregados conlleva una irremediable pérdida de relación de aspecto, ya que al deshacer los aglomerados, los nanofilamentos se rompen parcialmente; esta disminución de aspecto es mayor que la que tendría lugar si los nanofilamentos se mezclasen directamente con la matriz sin ser molidos [145].

La dispersión se puede tratar de mejorar por medios físicos a la vez que se procesa el material compuesto. En el procesamiento de polímeros termoplásticos en estado fundido serán necesarias altas velocidades o elevados tiempos de cizalla en la extrusora o mezcladora, para tratar de deshacer los agregados lo máximo posible. En el procesamiento de resinas o polímeros termoplásticos disueltos en disolvente, se puede optar por agitadores de turbina o magnéticos, aunque son muy poco energéticos. Sandler y col. [146] obtuvieron malos resultados en la dispersión de CNT multicapa en epoxi al agitar con turbina a 2000 rpm. En el caso de mezclas poco viscosas de polímero y nanofilamentos se puede optar por sondas de ultrasonidos, que han demostrado ser

eficaces combinados con otros métodos para dispersar. Todos estos métodos físicos reducen en cierta medida la relación de aspecto de los nanofilamentos de carbono [147].

Un método frecuentemente empleado para mejorar la dispersión es el uso de surfactantes. Lamentablemente no existe un surfactante universal capaz de favorecer la dispersión de cualquier tipo de nanofilamento de carbono en cualquier matriz polimérica [147]. Los surfactantes mejoran fácilmente la dispersión de los nanofilamentos en las resinas o disolventes, pero no crea suspensiones estables en el tiempo, ni mejora la interacción entre los nanofilamentos y la matriz [147]. Se pueden utilizar surfactantes iónicos cuando se quieren dispersar en medios acuosos y surfactantes no iónicos cuando se quiere dispersar en medios orgánicos, que debido a la naturaleza de las matrices poliméricas es la opción más común [148].

Otra forma de mejorar la dispersión es mediante la funcionalización de los nanofilamentos de carbono. Ya se han comentado diversos métodos empleados en la bibliografía para funcionalizar los nanofilamentos de carbono (Apartado 2.1.4.2); muchos de esos métodos tienen como objetivo la mejora de la dispersión, gracias a una modificación superficial que mejore la interacción entre la matriz y la carga funcionalizada. El proceso de funcionalización más empleado en los nanocomposites es sin duda la adición de grupos carboxílicos mediante tratamientos ácidos con  $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para cada combinación de matriz y nanofilamento carbonoso habrá un tratamiento adecuado, ya que no existe un tratamiento de funcionalización universal. Algunos tratamientos de funcionalización pueden llegar incluso a promover enlaces covalentes entre los filamentos y la matriz, que además de mejorar la dispersión, podrían llegar a producir refuerzo en la matriz.

Andrews y col. [149, 150] han demostrado que la dispersión mejora al aumentar la energía de mezcla aplicada (aumentando bien el tiempo o bien la velocidad de los husillos). Sin embargo, también comprobó cómo la relación de aspecto de los MWNTs usados disminuía al aumentar la energía en el mezclado (*Figura 2.33*).

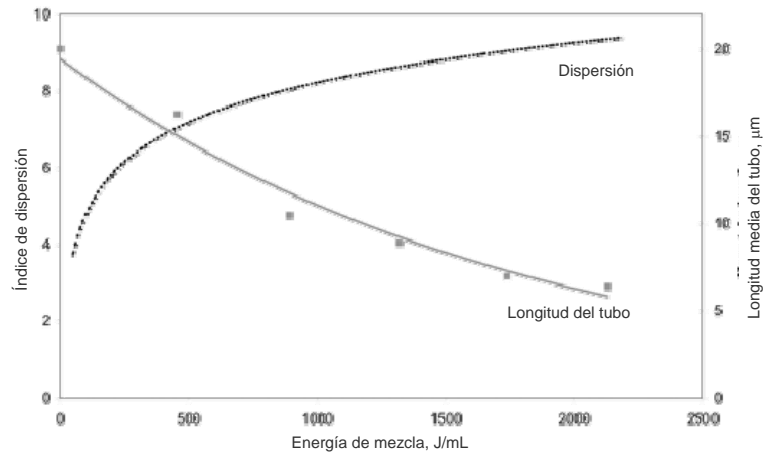


Figura 2.33. Variación de la dispersión y de la longitud de los CNT multicapa al aumentar la energía de mezcla en un composite de poliestireno de alto impacto (HIPS) [149].

### 2.3.3.2. Relación de aspecto

Según los modelos teóricos, cuanto mayor sea la relación de aspecto de la carga, menor será la concentración necesaria para alcanzar el umbral de percolación. En la siguiente ecuación se muestra una sencilla relación entre la relación de aspecto y la concentración de carga en el umbral de percolación [151]:

$$\frac{L}{r} = \frac{3}{\phi_c}$$

siendo L la longitud del nanofilamento, r el radio del nanofilamento, y  $\phi_c$  la concentración volumétrica de nanocarga en el umbral de percolación.

En la Figura 2.34 se puede ver gráficamente la influencia teórica de la relación de aspecto de la carga en el umbral de percolación [152].

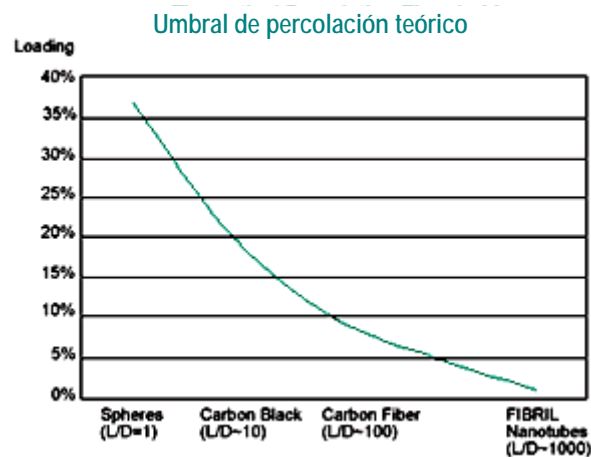


Figura 2.34. Umbrales de percolación para cargas con diferentes relaciones de aspecto [152].

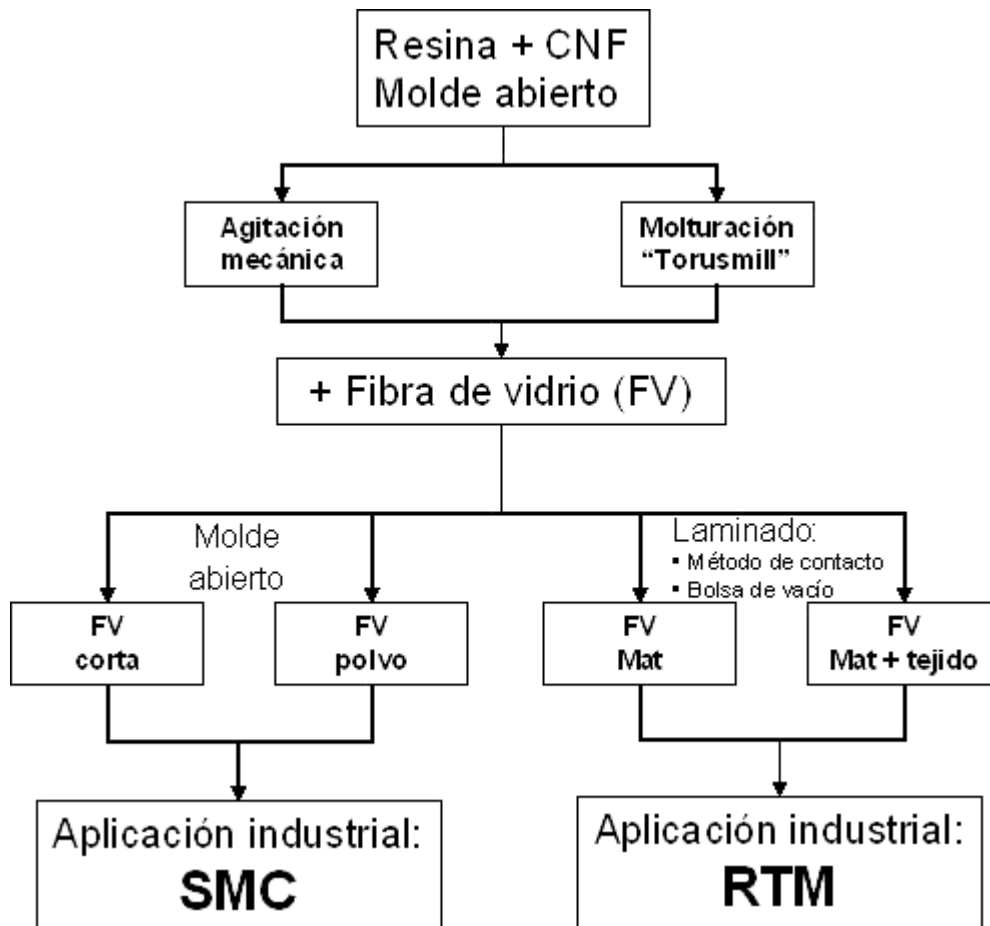
En el procesado de los nanocomposites es necesario llegar a un compromiso entre la dispersión y la relación de aspecto; ya que generalmente, para dispersar bien los nanofilamentos de carbono es necesario un proceso energético de mezcla que suele conllevar la rotura parcial de los nanofilamentos. Esta rotura es especialmente necesaria cuando los nanofilamentos están aglomerados formando ovillos. En este caso es necesario romper los ovillos, sacrificando de este modo la longitud de las fibras.





### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Durante la realización de este trabajo se fabricaron distintos tipos de materiales compuestos reforzados con nanofibras de carbono (CNF) empleando diferentes técnicas de procesamiento, con el fin de llegar a una aplicación industrial. El esquema de la *Figura 3.1* muestra todos los pasos seguidos.



*Figura 3.1. Esquema de los materiales compuestos fabricados.*

En primer lugar se fabricaron materiales compuestos con matriz de resina de poliéster reforzados únicamente con nanofibras de carbono, obtenidos por colada en molde abierto. A partir de este material se fabricaron diferentes series utilizando métodos de dispersión distinta: mezcla mecánica por agitación y molturación de la carga mediante un equipo Torusmill. Este mismo material compuesto fue estudiado con el fin de ser utilizado como gel-coat conductor.

A partir de estas mezclas de resina-CNF se fabricaron materiales compuestos adicionando fibra de vidrio en distintas formas.

Por un lado se obtuvieron materiales compuestos de moldeo con fibra de vidrio corta y en polvo como precursor a pequeña escala de los materiales compuestos fabricados posteriormente por Sheet Moulding Compound (SMC).

Por otro lado, se fabricaron materiales compuestos laminares mediante el método de contacto y por la técnica de la bolsa de vacío con los mismos componentes, pero con la fibra de vidrio en forma de mat y tejido. Estos laminados se estudiaron como precursores a escala de laboratorio del método conocido como Resin Transfer Moulding (RTM), realizado en último lugar.

### **3.1. Material compuesto Resina – CNF**

#### **3.1.1. Materiales de partida**

Para la fabricación de estos materiales compuestos se han utilizado como materiales de partida:

- Resina de poliéster insaturado (poliéster isoftálico; Crystic 199).
- Nanofibras de carbono (GANF).

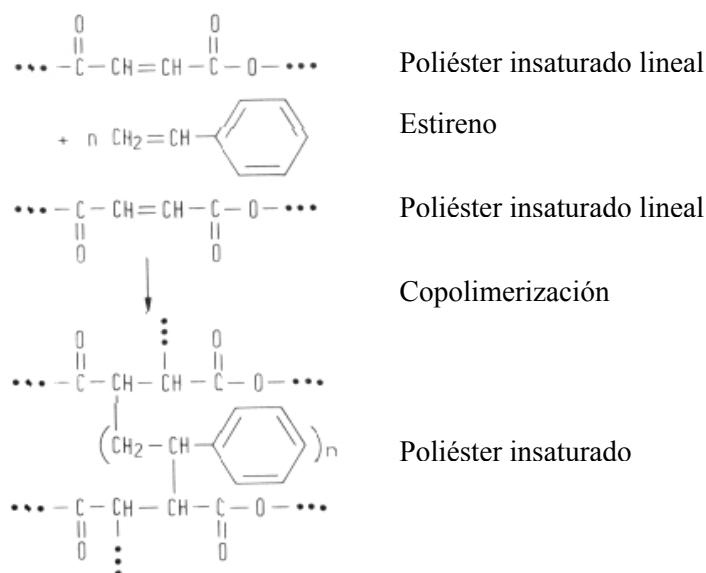
##### ***3.1.1.1. Resina de poliéster insaturado***

Las resinas de poliéster representan aproximadamente el 75% del total de resinas utilizadas en el mercado de los materiales compuestos de matriz termoestable. Se utilizan por su bajo precio y por su capacidad de ser moldeadas a temperatura ambiente y sin presión, lo que les hace especialmente atractivas para la industria [105].

Estas resinas insaturadas se producen a partir de reacciones de policondensación de ácidos dicarboxílicos insaturados (o bien por copolicondensación de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados) con dialcoholes. La proporción de enlaces dobles entre átomos de carbono, que define el posterior grado de reticulación y, con ello, las características del material, queda establecido durante la condensación. El ácido

dicarboxílico insaturado más utilizado es el anhídrido maleico. Aunque no obstante, se pueden utilizar diversos ácidos y alcoholes de partida, con lo que se obtendrán diferentes tipos de poliésteres con distintas propiedades.

Cuando la reacción de condensación ha finalizado, la resina de poliéster formada se disuelve en un medio reactivo, generalmente estireno, que ayuda a fluidizar el conjunto disminuyendo la viscosidad de la resina, lo que facilita la impregnación del refuerzo y de otros componentes. El disolvente, al contener un grupo insaturado susceptible de reaccionar con la insaturación del poliéster, será el medio promotor de la estructura reticulada rígida una vez iniciada la reacción de endurecimiento o curado por la acción de un sistema catalítico apropiado, que pasa de una solución de baja viscosidad a un polímero termoestable tridimensional (*Figura 3.2*) [153].



*Figura 3.2. Esquema de obtención de poliésteres insaturados.*

Los principales tipos de resina de poliéster son: *Ortoftálica* que es una resina de utilización general, *Isoftálica* que tiene propiedades de resistencia superiores a desgaste y a los agentes químicos, y el tipo de *ácido caliente* que se utiliza como retardador de llama. Las resinas de poliéster isoftálicas presentan propiedades superiores desde el punto de vista de comportamiento ante ataques químicos y medio ambientales [110].

La resina de poliéster insaturado utilizada en esta investigación es la denominada comercialmente Crystic 199, fabricada por Scott Bader y distribuida por Plastiform S.A.

Se trata de una resina de poliéster isoftálico recomendada para aplicaciones de altas prestaciones, con una alta resistencia química, térmica y frente a la corrosión.

Esta resina puede ser curada en caliente o en frío (previamente preacelerada con naftenato de cobalto en este último caso), mediante la adición de un 2% de catalizador C-201 (peróxido de metiletilcetona, Plastiform S.A.). En todos los materiales compuestos fabricados el curado de la resina ha sido llevado a cabo sin aporte de calor (24 horas a temperatura ambiente), si bien en todos los casos fue aplicado un proceso de post-curado de 3 horas a 80°C. Las propiedades de la resina según especificaciones del fabricante son las recogidas en la *Tabla 3.1* [154].

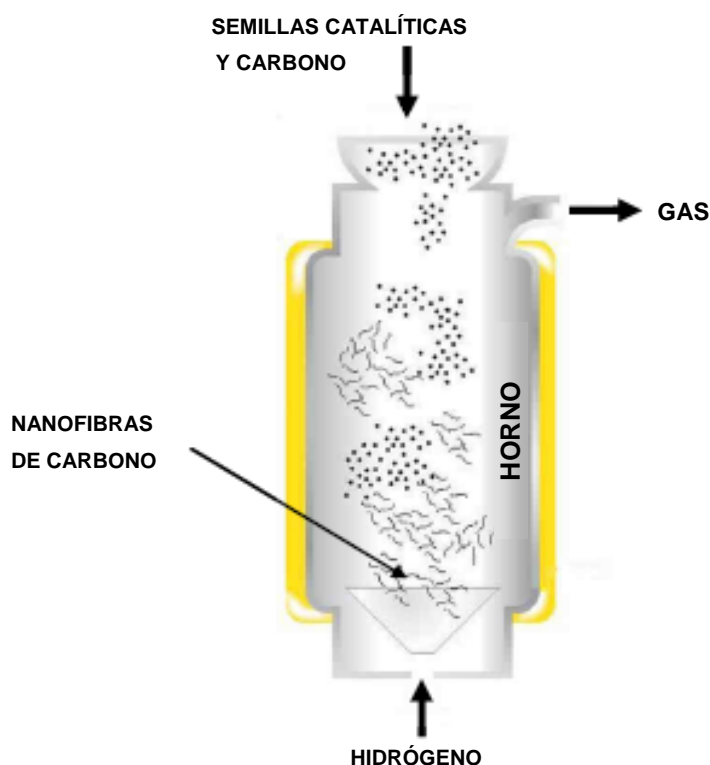
*Tabla 3.1. Propiedades físicas y mecánicas de la resina Crystic 199 [154].*

PROPIEDAD	UNID.	RESINA LÍQUIDA
Aspecto		Claro, amarillento-marrón
Viscosidad a 25°C 37.35 s <sup>-1</sup>	poise	6
Gravedad específica a 25°C		1.10
Contenido Volátil	%	37
Acidez	mg KOH/g	27
Estabilidad sin luz a 20°C	meses	6
Tiempo de gel a 25°C	minutos	16
PROPIEDAD	UNID.	RESINA CURADA
Dureza Barcol (Mod. GYZJ 934-1)		48
Absorción de agua tras 24hrs a 23°C	mg	29
HDT (1.80 MPa)	°C	127
Elongación a fractura	%	2.0
Tensión máxima a tracción	MPa	55
Módulo de Young	MPa	3300
Gravedad específica a 25°C		1.19
Índice de refracción n 20/d		1.554
Pérdida dieléctrica (tan a 1000Hz)		0.005
Constante dieléctrica (a 1000Hz)		3.1

### **3.1.1.2. Nanofibras de carbono**

Las nanofibras de carbono (CNF) utilizadas son suministradas por el Grupo Antolín Ingeniería, S.A., las cuales se fabrican a través de un proceso continuo de descomposición en fase gaseosa de hidrocarburos en presencia de partículas catalíticas metálicas, mediante el uso de la técnica del catalizador flotante con temperaturas

cercanas a los 1100°C (*Figura 3.3*), obteniendo nanofibras de carbono crecidas en fase vapor.



*Figura 3.3. Horno utilizado en la manufactura de las nanofibras de carbono.*

Algunos de los parámetros más característicos del proceso utilizado para la fabricación de las nanofibras de carbono, usadas como refuerzo en la fabricación de materiales compuestos en este estudio son:

- Temperatura: 1050-1100° C.
- Partículas catalíticas: Elementos del grupo VIII de la tabla periódica como el hierro, níquel, o cobalto, o aleaciones de ellos.
- Fuente de carbono: Hidrocarburos como el benceno, n-hexano, metano y acetileno.

Toda esta técnica, así como la manufactura de las nanofibras de carbono, está patentada por el Grupo Antolín Ingeniería, S.A. [155,156].

Debido a su innovador proceso de producción en continuo basado en la pirólisis de hidrocarburos gaseosos en presencia de catalizadores metálicos no soportados, las nanofibras de carbono de Grupo Antolín pueden ser fabricadas a escala industrial y

comercializadas a precios incluso inferiores que los de las fibras de carbono convencionales, y obviamente muy inferiores que los de los nanotubos de carbono.

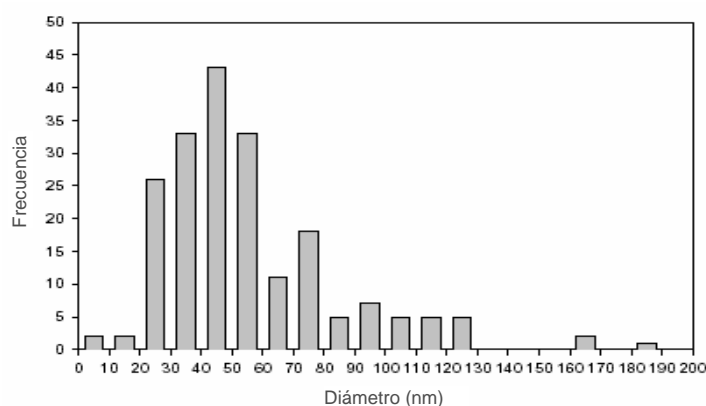
Las nanofibras de carbono, debido a sus características morfológicas y a sus excepcionales propiedades mecánicas y de transporte eléctrico y térmico, tienen un potencial excelente como material ingenieril. Se caracterizan por presentar un diámetro muy pequeño y una estructura altamente grafitica. Las propiedades de las nanofibras según el fabricante son las mostradas en la *Tabla 3.2* [157].

*Tabla 3.2. Propiedades físicas y mecánicas de las nanofibras de carbono utilizadas como refuerzo en la fabricación de materiales compuestos CNF/Polímero [157].*

PROPIEDADES	UNIDADES	GANF
Diámetro de fibra (TEM)	nm	20-80
Longitud de fibra (SEM)	$\mu\text{m}$	>30
Densidad real	$\text{g/cm}^3$	>1,97
Densidad aparente	$\text{g/cm}^3$	0,060
Superficie específica BET ( $\text{N}_2$ )	$\text{m}^2/\text{g}$	150-200
Energía superficial	$\text{mJ/m}^2$	$\approx 100$
Grado de grafitización	%	$\approx 70$
Resistividad eléctrica <sup>(1)</sup>	$\text{Ohm}\cdot\text{m}$	$1\cdot 10^{-3}$
Contenido en partículas metálicas	%	6-8
Módulo de Young (teórico)	GPa	230
Tensión máxima a la tracción (teórico)	GPa	2,7

<sup>(1)</sup> La Resistividad Eléctrica se corresponde a la resistividad medida sobre una muestra de nanofibras prensadas a 40 bares, compuesta por un 80% en peso de Nanofibras de Carbono GRUPO ANTOLIN y un 20% en peso de PVDF (polifluoruro de vinilideno).

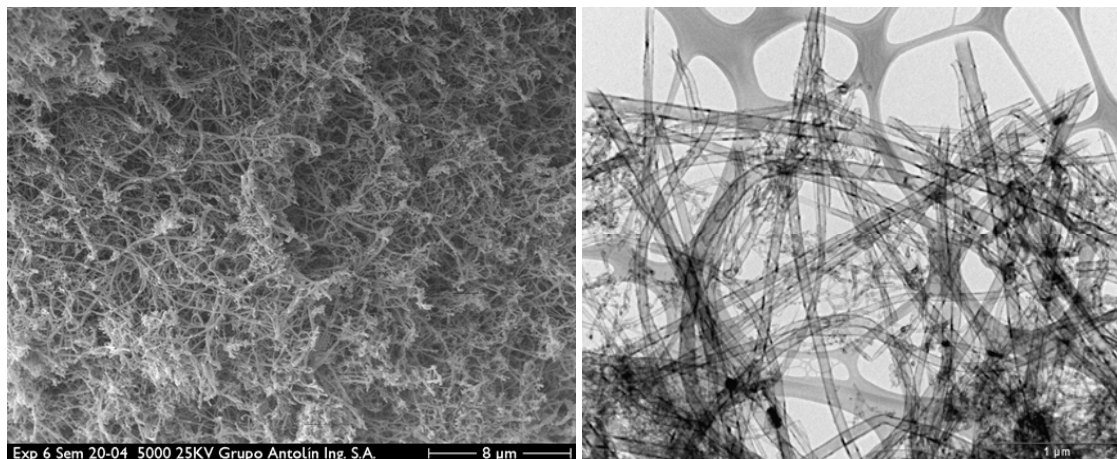
Las nanofibras de carbono fabricadas por el Grupo Antolín Ingeniería presentan un diámetro comprendido típicamente entre 20 y 80 nm, con un valor medio de aproximadamente 40 nm, y una longitud de hasta 80-100 micrómetros. La *Figura 3.4* muestra la distribución de diámetros de las nanofibras de carbono GANF [157].



*Figura 3.4. Distribución de diámetros de las nanofibras GANF (TEM).*



Las nanofibras de carbono se caracterizan por sus excelentes propiedades de conductividad eléctrica y térmica, además de por los valores de resistencia a la tracción y módulo elástico. En la *Figura 3.5*, se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de dichas nanofibras.



*Figura 3.5. Micrografías de las nanofibras de carbono utilizadas*

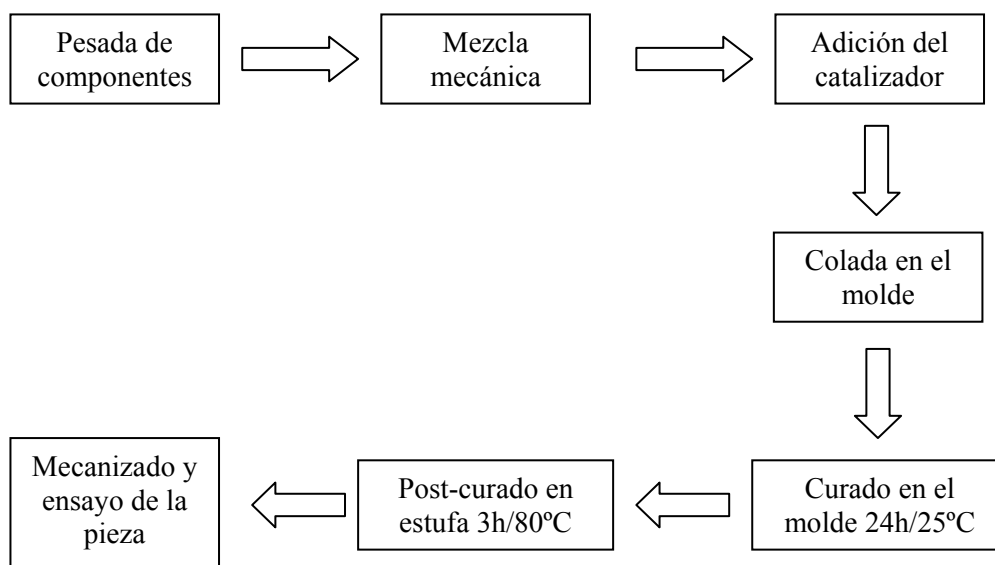
La calidad de las nanofibras de carbono como material de refuerzo en materiales compuestos, así como la capacidad de conferir conductividades eléctrica y térmica en matrices aislantes, es presumiblemente inferior a la de los nanotubos de carbono. Sin embargo, la capacidad mundial de producción de nanofibras de carbono es superior en varios órdenes de magnitud a la capacidad de producción de nanotubos de carbono

### **3.1.2. Preparación de las muestras**

La obtención de los materiales compuestos se llevó a cabo mediante mezclas de resina de poliéster con nanofibras de carbono. El procedimiento seguido es el mismo para las variaciones mostradas en el esquema de la *Figura 3.1*. La diferencia entre ellas radica en las técnicas utilizadas para la dispersión de las nanofibras de carbono en la matriz, ya que todas se prepararon por colada en molde abierto.

Las probetas fabricadas fueron caracterizadas tanto desde el punto de vista mecánico y eléctrico, como microestructural, para estudiar la influencia de las nanofibras de carbono en las propiedades mecánicas y en la conductividad eléctrica en el material compuesto y así, determinar los porcentajes más adecuados de refuerzo para aplicaciones específicas posteriores.

El proceso de fabricación y posterior ensayo fue el mismo en todos los casos y siguió el esquema recogido en la *Figura 3.6*.



*Figura 3.6. Esquema del procedimiento experimental seguido en la fabricación y ensayo de los materiales compuestos CNF/Polímero.*

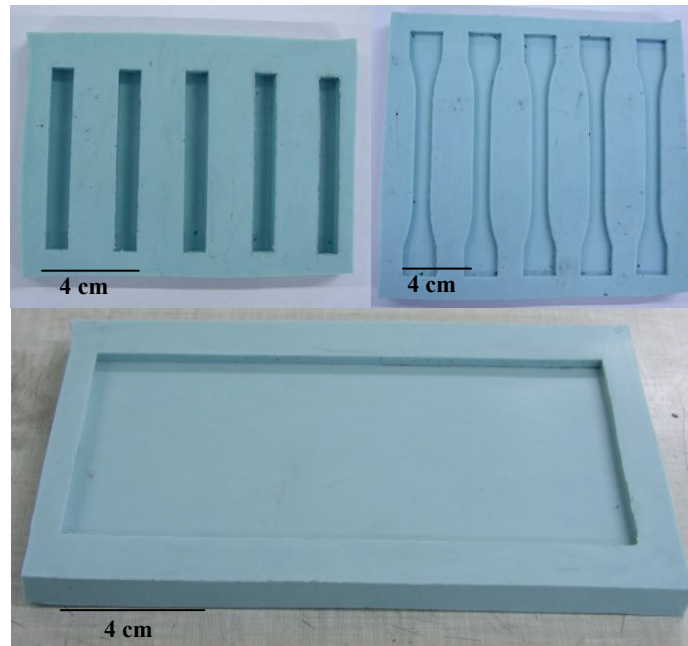
El proceso de pesada de los componentes se realizó en una balanza de precisión Kern EG220 y el post-curado se llevó a cabo en una estufa de secado de Raypa Trade.

Se fabricaron probetas de todas las composiciones específicas, para cada uno de los ensayos mecánicos y medidas que fueron llevados a cabo posteriormente. Para todas las condiciones fueron fabricadas en molde abierto al menos cinco muestras por colada y ensayo. Para facilitar esta tarea se fabricaron moldes de silicona de todos los tipos de probetas que debían ser preparadas (*Figura 3.7*).

A continuación se explicarán más detalladamente los procesos de mezcla y dispersión utilizados.

#### **3.1.2.1 Agitación mecánica**

La mezcla de la carga de nanofibras de carbono y resina se realizó en primer lugar por agitación mecánica simple. Para ello se utilizó un agitador de varilla motorizado suministrado por Agitaser S.L. junto con una hélice plana de agitación, ambos mostrados en la *Figura 3.8*.



*Figura 3.7. Moldes de silicona utilizados para la fabricación de las probetas de material compuesto.*



*Figura 3.8. Agitador mecánico y tipo de pala utilizados.*

Para la preparación del material compuesto se adicionó la cantidad necesaria de CNF sobre la resina, mientras ésta se removía a bajas revoluciones con el agitador de varilla. Una vez que se hubieron incorporado totalmente las nanofibras de carbono se aumentó la velocidad de agitación a 1000 r.p.m. durante 15 minutos. Pasado este tiempo, se redujo la velocidad de nuevo a bajas revoluciones, con el fin de eliminar el aire que se hubiera podido introducir en la resina durante el mezclado. En este punto se adicionaba el catalizador, y tras ser convenientemente mezclado se realizaba el colado en los moldes para curar la resina y obtener así el material compuesto. Se prepararon las composiciones descritas en la *Tabla 3.3*.

*Tabla 3.3. Composiciones del material compuesto preparado.*

<b>MATRIZ</b>	<b>REFUERZO</b>	<b>DISOLVENTE</b>
Resina de poliéster	0% GANF	
	0.25% GANF	
	0.5% GANF	
	0.75% GANF	
	1% GANF	
	2% GANF	
	3% GANF	5% Estireno
	4% GANF	5% Estireno

En el caso de las muestras con mayor cantidad de nanofibras de carbono (3 y 4%) se debió añadir un pequeño porcentaje de estireno, con el fin de disminuir la viscosidad que adquiriría la mezcla y así facilitar el manejo de la misma y la dispersión de la carga.

Una vez llevado a cabo el análisis de las mezclas de las distintas composiciones y obtenidos los resultados, se utilizó este mismo material como un Gel-coat conductor, ya sea en piezas pequeñas o para recubrimientos de elevadas extensiones. Para ello era necesario disminuir los tiempos de curado, de manera que el proceso pudiera ser aplicado con buena rentabilidad a nivel industrial. De esta forma, se realizó un estudio del curado en caliente de la resina de poliéster tomando distintas temperaturas y distintos porcentajes de catalizador. Las condiciones estudiadas fueron las mostradas en la *Tabla 3.4*.

*Tabla 3.4. Condiciones de curado estudiadas.*

	<b>CATALIZADOR</b>	<b>TEMPERATURA</b>	<b>CATALIZADOR</b>	<b>TEMPERATURA</b>
RESINA	0.5%	70°C	0.8%	70°C
		80°C		80°C
		90°C		90°C
		100°C		100°C
		120°C		

Tras el análisis de los resultados se realizó la elección de las condiciones óptimas de temperatura y porcentaje de catalizador, en función de las distintas aplicaciones posteriores, así como de utilizaciones futuras.

A continuación, se llevo a cabo la aplicación del Gel-coat sobre distintos sustratos, para las diferentes mezclas del material compuesto y en las condiciones de curado elegidas. Los sustratos utilizados fueron probetas de aluminio de dimensiones 200x50x1 mm y probetas de PVC de dimensiones 200x50x2 mm, a las que se les realizó un tratamiento

superficial previo (ataque con disolución Kellers y desengrase posterior con alcohol isopropílico para las probetas de aluminio, y desbaste para las probetas de PVC). Una vez curadas las probetas, se realizaron medidas de resistividad eléctrica y pruebas de plegado. Los recubrimientos realizados fueron los mostrados en la *Tabla 3.5*.

*Tabla 3.5. Composiciones del gel-coat preparado.*

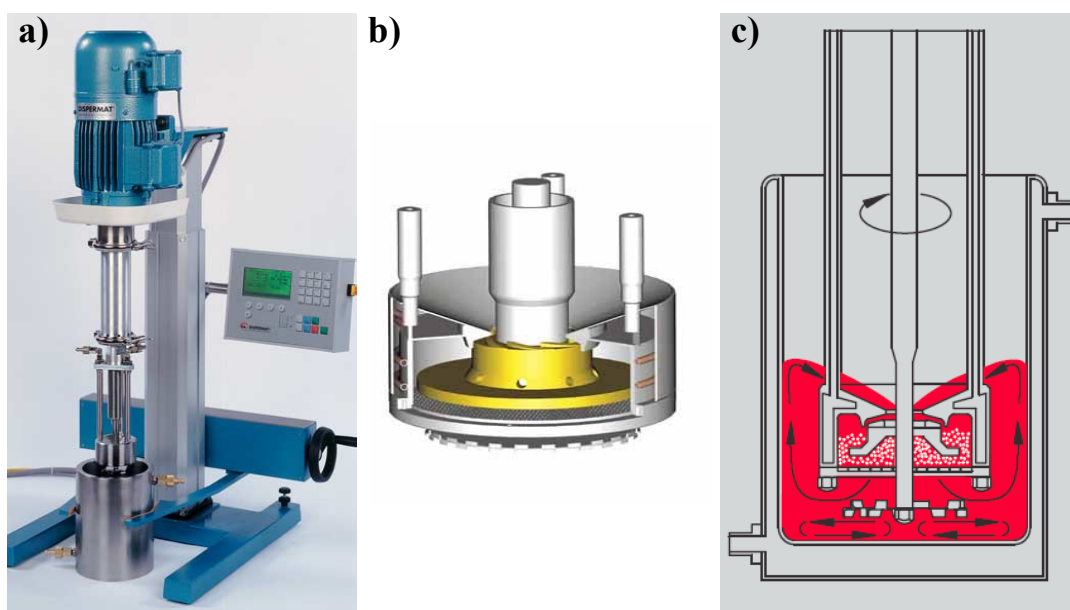
<b>MATRIZ</b>	<b>CARGA</b>
Resina de poliéster	0.25% GANF
	0.5% GANF
	1% GANF
	2% GANF
	3% GANF

### **3.1.2.2. Molturación con equipo Torusmill**

El segundo sistema de mezcla utilizado en este trabajo consiste en una dispersión/molturación mediante un equipo Torusmill, fabricado por VMA-Getzmann GmbH (*Figura 3.9.a*). La característica principal de este equipo consiste en que produce una molturación de la carga presente en la resina mediante un sistema parecido al molino de bolas tradicional. En este caso, se utilizaron bolas de circona de 1.3-1.6 mm de diámetro contenidas en la cesta del equipo (*Figura 3.9.b*). Bajo la cesta de molturación el equipo tiene una pala plana que impulsa la mezcla a pasar a través de la cesta de molturación, como se describe en el esquema de la *Figura 3.9.c*). Se debe destacar que tanto el recipiente donde se produce la mezcla como la cesta de molturación se encuentran refrigerados debido a la elevación de temperatura que se produce por rozamiento de los elementos, lo que puede producir el deterioro de la resina.

El proceso de fabricación seguido con este sistema de mezcla de la resina con la carga de CNF consistió en un proceso de predispersión para incorporar la carga a la resina similar al caso anterior, es decir, bajas revoluciones de agitación con una pala plana sin molturación. Una vez incorporadas las CNF se agitaron a 1000 rpm durante 10 minutos para terminar la fase de predispersión. Entonces se sustituyó la pala plana por el equipo

de molturación conteniendo éste unos 45-50 mL de bolas en su interior. Se seleccionó una velocidad de giro de 2500 rpm, suficiente para asegurar el aporte de mezcla resina-CNF al interior de la cesta y se establecieron distintos tiempos de molturación con el fin de estudiar su influencia en las propiedades del material compuesto obtenido. Las composiciones y tiempos estudiados estuvieron comprendidos entre 0 y 2% en peso de GANF y entre 0 y 60 minutos respectivamente y se encuentran reflejados en la *Tabla 3.6*.



*Figura 3.9. a) Visión general del equipo Torusmill, b) Sección de la cesta que contiene las bolas que producen la molturación y c) Esquema del recorrido que realiza la mezcla durante el proceso de molturación.*

*Tabla 3.6. Composiciones y tiempos de molturación estudiados con el equipo Torusmill.*

	0 min.	5 min.	10 min.	20 min.	40 min.	50 min.	60 min.
<b>0% GANF</b>	✓	✓	✓	✓	✓		
<b>0.25% GANF</b>	✓	✓	✓	✓	✓		
<b>0.5% GANF</b>	✓	✓	✓	✓	✓		
<b>0.75% GANF</b>	✓	✓	✓	✓	✓		
<b>1% GANF</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>2% GANF</b>	✓	✓	✓	✓	✓		

Una vez preparada la mezcla, se adicionó el catalizador y se coló en moldes al igual que en el caso anterior para obtener las probetas con las dimensiones deseadas.

### 3.1.3. Caracterización mecánica

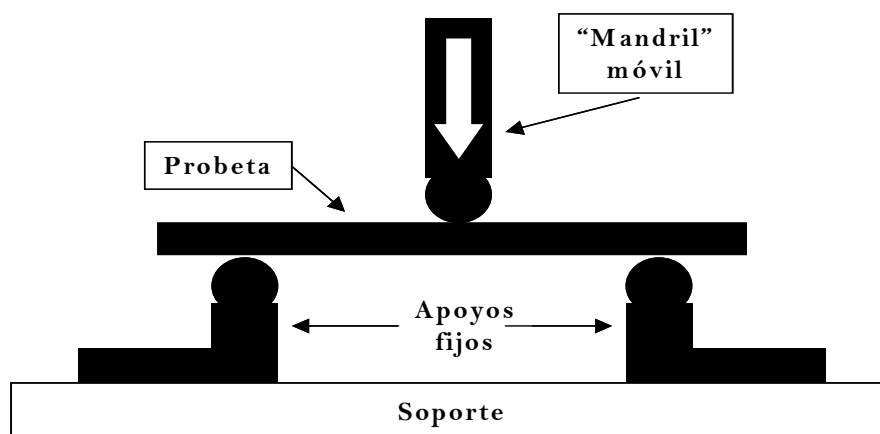
#### 3.1.3.1. Ensayo de flexión a tres puntos y adhesión

El ensayo de flexión a tres puntos se llevó a cabo siguiendo la norma ISO 178 [159]. Para la realización de este ensayo, se utilizó la probeta que marca la norma ISO 3167 (multipurpose test specimen; 100x10x3 mm) y que es perfectamente válida para este ensayo (*Figura 3.10*) [160].



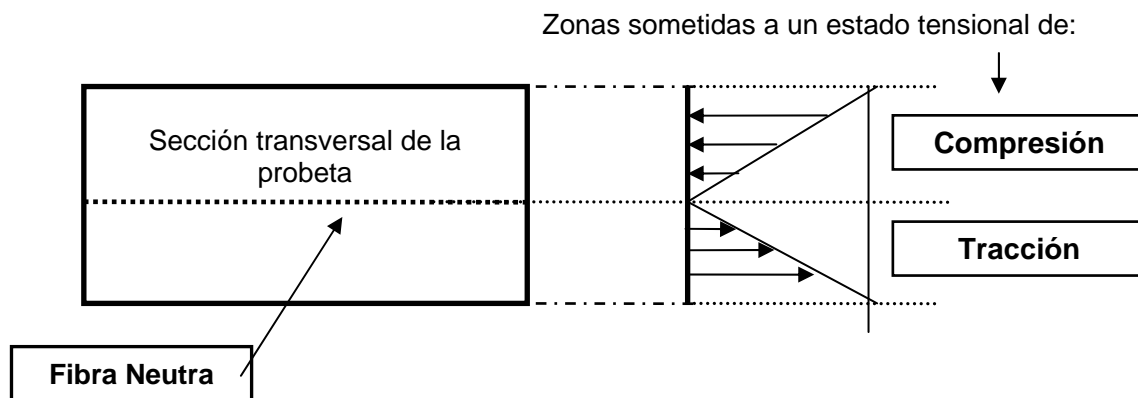
*Figura 3.10. Probetas de ensayo de flexión.*

La configuración elegida para la realización de este ensayo es la denominada a “tres puntos” (*Figura 3.11*). Este ensayo consiste en apoyar en dos puntos (mandriles) la probeta a ensayar y aplicar sobre su centro superior una carga mediante un tercer mandril, de manera que la probeta flexione.



*Figura 3.11. Esquema del ensayo de flexión a tres puntos.*

Según la teoría general de la flexión [161], la mitad superior de la probeta trabaja a compresión, mientras que la mitad inferior lo hace a tracción. Así, existe una sección longitudinal de la misma, a medio camino entre las superficies superior e inferior, que no está sometida ni a esfuerzos de compresión ni de tracción. A esta sección se la denomina fibra neutra. Los esfuerzos máximos de tracción se dan en la fibra más externa de la mitad inferior, longitudinalmente justo a medio camino entre los apoyos de la probeta (punto de la aplicación de la carga), y son los responsables de la rotura de la misma (ver *Figura 3.12*).



*Figura 3.12. Esquema del estado tensional al que está sometida la probeta en el ensayo a flexión.*

Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos Adamel Lhomargy con una célula de carga de 10 kN (*Figura 3.13*).



*Figura 3.13. Máquina y útiles del ensayo de flexión.*

La distancia entre apoyos es de 60 mm y la velocidad de ensayo de  $0.02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Para el cálculo de la tensión máxima a flexión y el módulo de elasticidad a flexión, a partir de los valores obtenidos mediante este ensayo, se utilizaron las siguientes ecuaciones:



$$\sigma(MPa) = \frac{3}{2} \cdot \frac{F(N) \cdot L(mm)}{b(mm) \cdot h^2(mm^2)} \quad \text{Tensión a flexión}$$

$$E(MPa) = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad \text{Módulo de elasticidad a flexión}$$

donde F es la carga aplicada en N, L es la distancia entre apoyos en mm, b es el ancho de la pieza en mm, h es el espesor en mm y  $\Delta P/\Delta x$  es la pendiente de la curva tensión-deformación.

Para la realización de las pruebas de adhesión del gel-coat al sustrato se utilizó el mismo dispositivo que para los ensayos de flexión a tres puntos. Para ello fue llevado a cabo un plegado a 120° del sustrato recubierto por el gel-coat, determinando la posible aparición de grietas o discontinuidades en el mismo.

### 3.1.3.2. Ensayo de tracción indirecta

Debido a la excesiva fragilidad de los materiales compuestos, se eligió el ensayo de tracción indirecta (ensayo brasileño) [162] en vez del de tracción convencional. Este ensayo, crea un campo de tensiones de tracción en la pieza estudiada mediante la aplicación de un esfuerzo de compresión (*Figura 3.14*). Las probetas utilizadas son cilíndricas de 24 mm de diámetro y 16 mm de espesor.

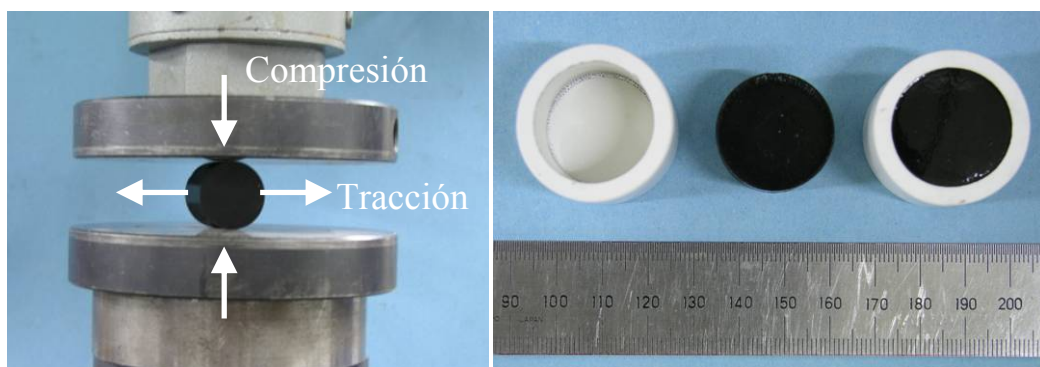
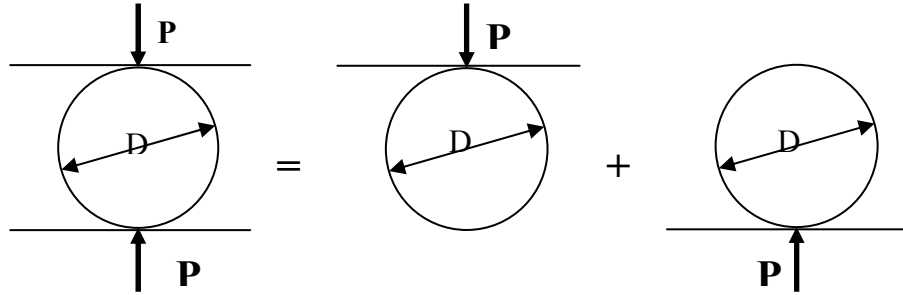


Figura 3.14. Útiles y probetas de tracción indirecta.

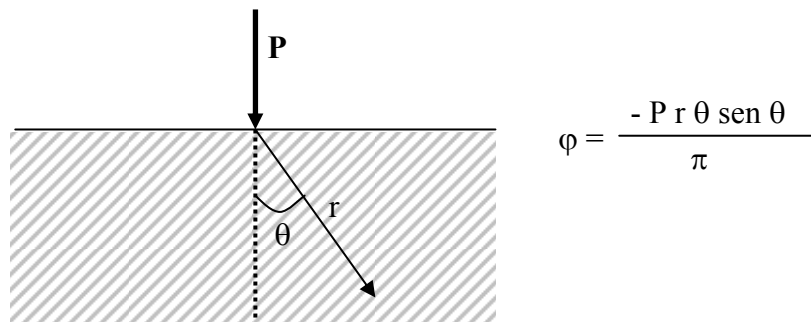
Se ha llevado a cabo un análisis del estado tensional al que están sometidas las piezas de material compuesto estudiadas en el ensayo de tracción indirecta.

El estado tensional al que está sometida la probeta objeto de estudio, puede ser calculado teniendo en cuenta que se trata de un problema axil simétrico, y viene dado por la función de Airy  $\varphi(r, \theta)$ , la cual hace que se cumplan las condiciones de equilibrio. Utilizando además el Principio de Superposición de efectos, el problema que nos ocupa podría ser analizado como:



siempre y cuando se cumpla la condición de contorno:  $\sigma_{\text{borde}} = 0$

En el análisis puede tomarse como punto de partida la resolución del problema de Flamant-Boussinesq, que considera el caso particular de una superficie infinita sometida a una carga perpendicular a la superficie.



Las ecuaciones que definen el estado tensional, en función de sus componentes, en un problema axil simétrico, serían:

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= \varphi_{,rr} + 1/r \varphi_{,r} + 1/r^2 \varphi_{,\theta\theta} - \varphi_{,rr} = 1/r \varphi_{,r} + 1/r^2 \varphi_{,\theta\theta} \\ \sigma_{\theta\theta} &= \varphi_{,rr} + 1/r \varphi_{,r} + 1/r^2 \varphi_{,\theta\theta} - \varphi_{,\theta\theta}/r^2 - \varphi_{,r}/r = \varphi_{,rr} \\ \sigma_{r\theta} &= -\varphi_{,\theta r}/r + \varphi_{,\theta}/r^2\end{aligned}$$

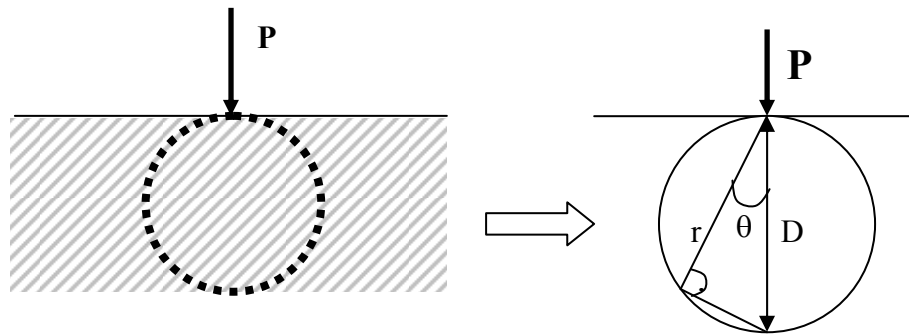
Aplicando estas ecuaciones en el problema de Flamant-Boussinesq, las ecuaciones que definen las tensiones quedarían como:

$$\sigma_{rr} = \frac{-2P \cos \theta}{\pi r}$$

$$\sigma_{\theta\theta} = 0$$

$$\sigma_{r\theta} = 0$$

Una vez conocidas  $\sigma_{rr}$ ,  $\sigma_{\theta\theta}$  y  $\sigma_{r\theta}$ , para el problema de una superficie infinita sobre la que se aplica una carga perpendicular a dicha superficie, estudiamos la tensión existente en el entorno del caso que nos ocupa



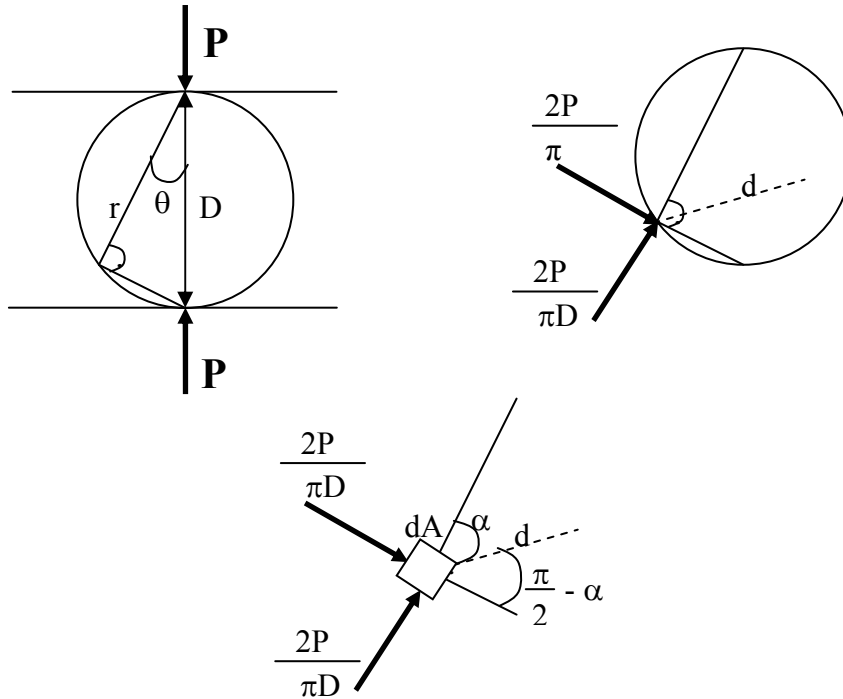
$$r = D \cos \theta$$

$$D = \frac{r}{\cos \theta}$$

$$\sigma_{rr} = \frac{-2P}{\pi D}$$

La tensión  $\sigma_{rr}$  será constante para todo el contorno y válida tanto para el caso en el que la carga es aplicada en la zona superior, como para el caso en que se aplica en la zona inferior. De esta manera, se comprueba que la condición de contorno no se cumple y por lo tanto, sólo podrá ser aplicado el principio de superposición, si a los dos casos en los que se ha descompuesto el problema se le adiciona un estado de tracción hidrostática, que compense el estado tensional existente en todo el entorno.

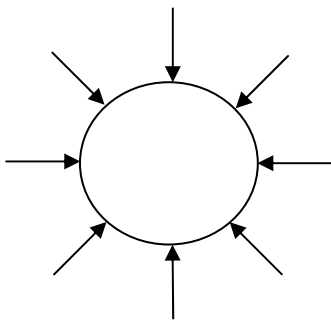
El estado de tracción hidrostática, vendrá definido por la misma magnitud pero de signo contrario al estado generado por las dos cargas diametralmente opuestas. Analizando el estado tensional para cualquier dirección “d”, y considerando diferenciales de área dA, se llega a obtener la tensión de compresión aplicada ( $\sigma_c$ ), como:



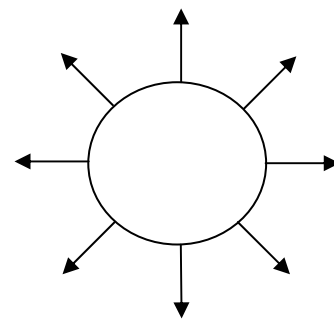
$$\sigma_c dA = \frac{2P}{\pi D} \cos \alpha (dA \cos \alpha) + \frac{2P}{\pi D} \cos \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) dA \cos \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right)$$

$$\sigma_c = \frac{2P}{\pi D} (\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha) = \frac{2P}{\pi D}$$

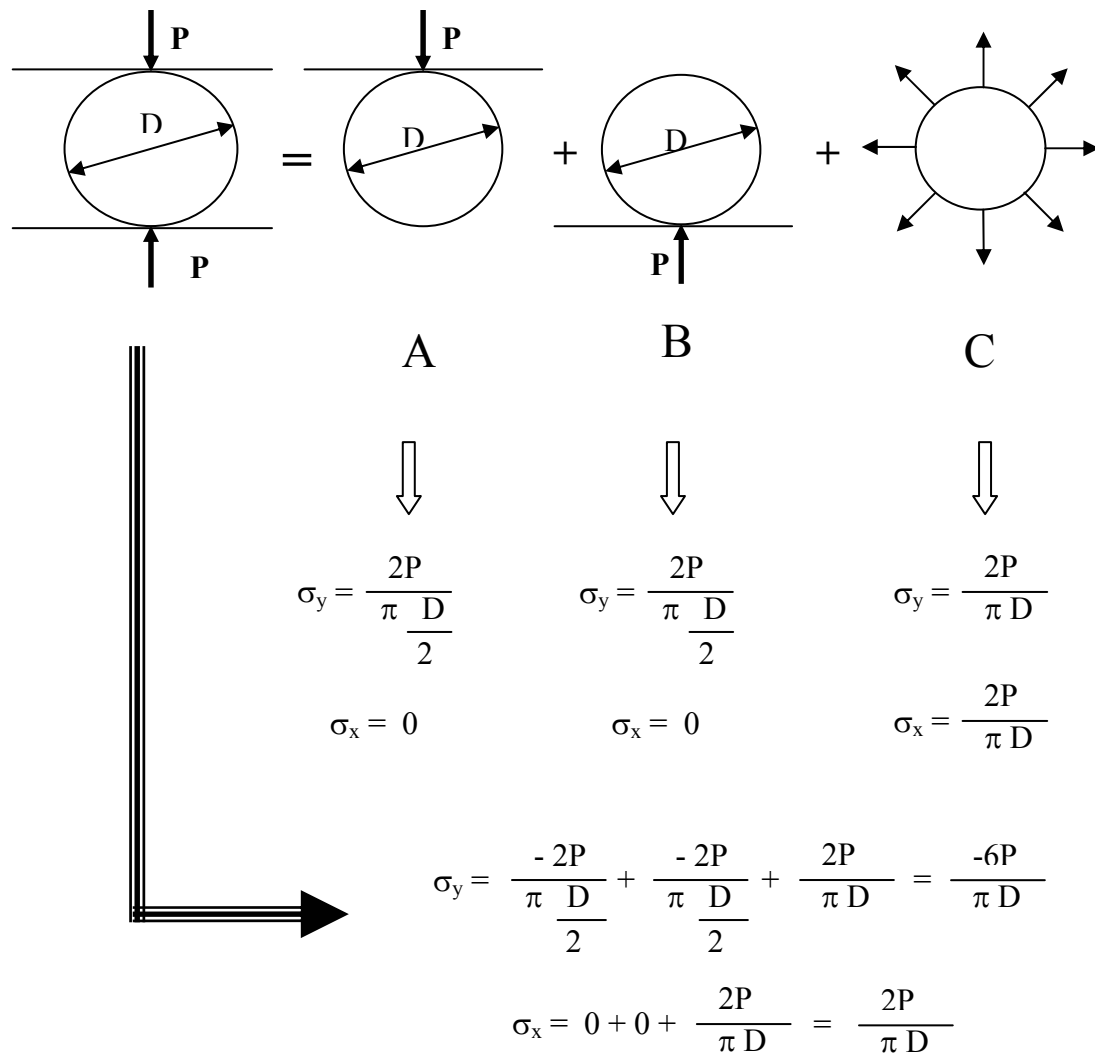
Este estado tensional de compresión podríamos representarlo, como:



Y el estado de tracción hidrostática como:



Luego, en el centro de la pieza el estado tensional final para cada componente (x e y) vendrá dado por la suma de las tensiones generadas en cada uno de los casos en los que se ha descompuesto el problema:



Por último, y teniendo en cuenta el espesor de la pieza ensayada, el valor de resistencia a tracción en este tipo de ensayo se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\max} (MPa) = \frac{2 \cdot F_{\max} (N)}{\pi \cdot D (mm) \cdot e (mm)}$$

donde  $F$  es la fuerza máxima aplicada al romper,  $D$  es el diámetro y  $e$  el espesor de la pieza. El valor de tensión máxima obtenido corresponde con el 75% del valor real, que por tanto habrá que recalcular a partir de él.

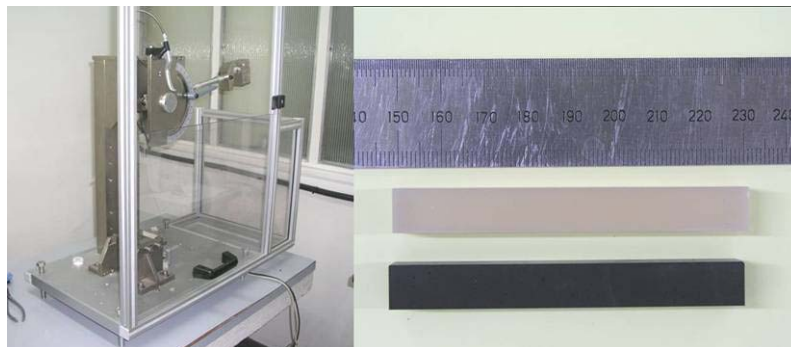
Este ensayo se realizó en una máquina universal de ensayos con una célula de carga de 10 Tn y con un sistema de tratamiento informático de datos (*Figura 3.15*). Las piezas se cargaron hasta rotura con una velocidad de  $0.02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ .



*Figura 3.15. Máquina para ensayo de tracción indirecta.*

### **3.1.3.3. Ensayo de impacto**

Para evaluar la resistencia al impacto del material compuesto se realizó el ensayo Charpy según la norma ISO 179 [163]. Se utilizó un péndulo de 15 J monitorizado por un software informático de Microtest S.A. Las probetas se mecanizaron según norma a un tamaño de 80x10x10 mm, sin ningún tipo de entalla, tal y como indica dicha norma (*Figura 3.16*).



*Figura 3.16. Péndulo Charpy y probetas normalizadas para ensayo de impacto.*

### **3.1.4. Medida de la resistividad eléctrica**

Las medidas de resistividad eléctrica fueron realizadas sobre piezas de material compuesto según las especificaciones remitidas por el Grupo Antolín Ingeniería S.A. [164,165] Las piezas se fabricaron como las utilizadas en los ensayos de flexión bajo la norma ISO 3167 [160]. Posteriormente se pintó con pintura de plata un rectángulo de

1 cm en cada extremo de la pieza y se midió la resistividad entre los contactos (Figura 3.17). El dispositivo utilizado para realizar las medidas es un MegaÓhmetro Fluke 1520.

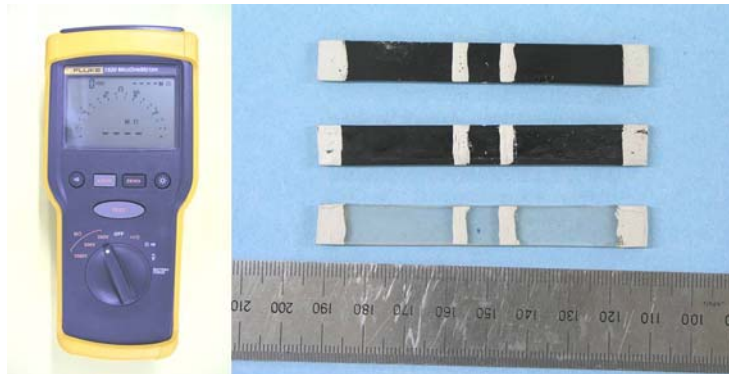


Figura 3.17. MegaÓhmetro y probetas de medida de resistividad.

Con el valor de resistencia eléctrica obtenido en la medida y las dimensiones de las probetas se calcula la resistividad en volumen del material compuesto mediante la siguiente ecuación:

$$\rho (\Omega \cdot cm) = \frac{R(\Omega) \cdot W(cm) \cdot t(cm)}{L(cm)}$$

donde W, t y L son el ancho, el espesor y la longitud de la pieza, respectivamente.

Asimismo, en las muestras preparadas de Gel-coat sobre distintos sustratos se calculó la resistividad eléctrica superficial, a partir de la resistencia eléctrica medida mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{SUP}(\Omega/\square) = \frac{R(\Omega) \cdot L(cm)}{g(cm)}$$

donde L es la anchura del electrodo y g la distancia entre los electrodos.

### 3.1.5. Caracterización microestructural

Mediante técnicas convencionales de microscopía electrónica de barrido (SEM), apoyada con análisis EDX, se han caracterizado microestructuralmente los siguientes materiales:

- Superficies del material compuesto resina-nanofibras de carbono.
- Superficies de fractura del material compuesto tras realizar el ensayo de tracción indirecta, en función de los distintos porcentajes en peso de nanofibras de carbono empleadas.

Las muestras a analizar, se han metalizado con oro mediante la técnica de “sputtering”, con el fin de mejorar la conductividad de las superficies y poder obtener una mayor nitidez y calidad de imagen. Esta lámina de oro se deposita de forma continua y uniforme sobre el material en estudio de forma que su pequeño espesor ( $\sim 200 \text{ \AA}$ ) no altere la observación microscópica de la superficie.

El microscopio utilizado fue un JEOL 6400 con un microanalizador EDX Link Oxford Pentafet con detección de ligeros (*Figura 3.18*), disponible en el Centro de Microscopía Electrónica “Luis Bru” de la Universidad Complutense de Madrid.



*Figura 3.18. Microscopio electrónico de barrido y superficie de fractura.*



## 3.2. Material compuesto Resina – CNF - Fibra de vidrio obtenido en molde abierto

### 3.2.1. Materiales de partida

Para la fabricación de estos materiales compuestos se utilizaron los mismos materiales de partida que el caso anterior (Resina de poliéster isoftálico y nanofibras de carbono GANF), con la salvedad de que también se añadió fibra de vidrio tipo E con tres presentaciones distintas:

- Fibra de vidrio corta.
- Fibra de vidrio en polvo.
- Velo o mat de superficie.

Existen diferentes tipos de fibra de vidrio que difieren básicamente en su composición química, presentando por lo tanto, diferentes propiedades. De todas ellas la fibra de vidrio más comúnmente empleada, y la que a su vez ha sido utilizada en esta investigación, es la conocida como vidrio-E, debido a su buena relación propiedades/precio [166].

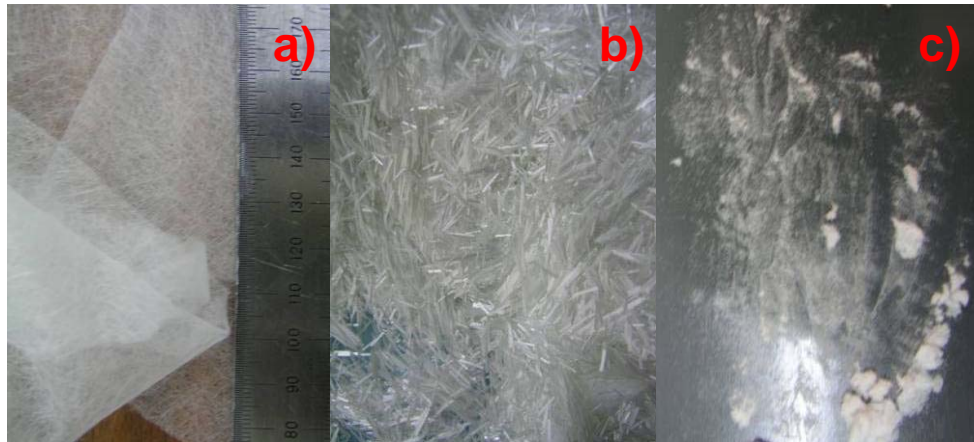
Las fibras de vidrio utilizadas son de dos tipos, micro y macro fibras, todas ellas de vidrio tipo E. Las macrofibras usadas han sido en forma de velo de superficie y fibra de vidrio corta (6 mm) sin ensimaje y la microfibra fue fibra de vidrio en polvo, obtenida por molienda de la anterior.

La *Tabla 3.7* recoge las características más importantes de la fibra de vidrio tipo E en comparación con otros tipos de fibra de vidrio comúnmente utilizados.

*Tabla 3.7. Propiedades de la fibra de vidrio tipo E como refuerzo.*

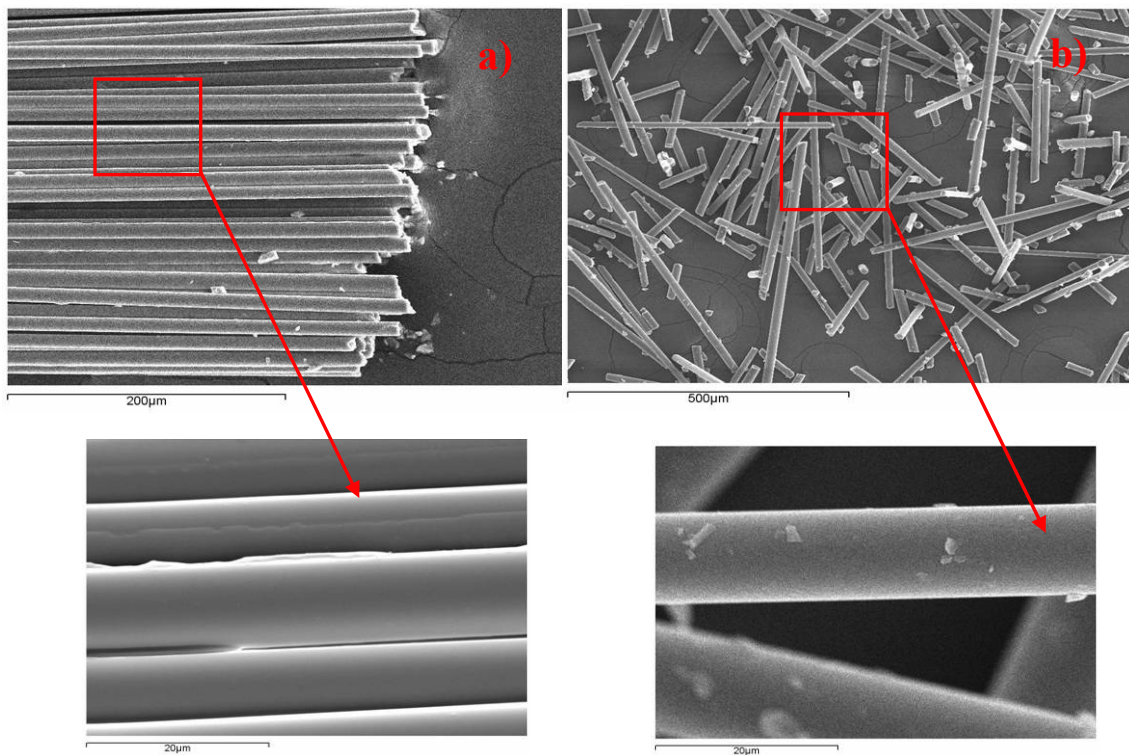
Fibra		Precio (€/Kg)	Densid. (g/cm <sup>3</sup> )	Diám. (μm)	Mód E (GPa)	Resistencia máxima a tracción (MPa)	Alargam. (%)	Resistencia térmica (°C)
Tipo Vidrio	C	4 -20	2,45	20	71	3100	3,5	750
	E	1 – 4	2,6	8-20	72-73	3400-3500	3,3-4,8	840
	R o S	8 – 46	2,5-2,53	10	86-87	4400-4600	4,2-5,4	970

La morfología de los diferentes tipos de fibra de vidrio tipo E utilizada se muestran en la *Figura 3.19*.



*Figura 3.19. Tipos de fibra de vidrio tipo E utilizados: a) Velo, b) Corta y c) Polvo.*

También, analizando por microscopía electrónica de barrido (SEM) la morfología y dimensiones de los tipos de fibra de vidrio E de la *Figura 3.19.b)* y *c)*, se puede determinar los diámetros de las fibras de las que se parte (*Figura 3.20*).



*Figura 3.20. Microscopía electrónica de barrido de la fibra de vidrio: a) Corta y b) Polvo.*

Las Figuras 3.20 a) y b) muestran imágenes por SEM de la fibra corta y en polvo respectivamente, donde también llega a percibirse a mayores aumentos los restos del agente adhesivo utilizado en el proceso de ensimado o restos del proceso de elaboración de la fibra. Gracias a este análisis se pudo determinar el diámetro medio de ambos tipos de fibra de vidrio, que corresponde a  $10\pm 0,1\text{ }\mu\text{m}$ , así como su longitud en el caso de la FVP, que varía entre 20 y 500  $\mu\text{m}$ . Las fibras más cortas probablemente no refuerzan al material, ya que no superan la longitud crítica, que en fibras de vidrio y de carbono suele ser equivalente a unas 20 a 150 veces el diámetro de la fibra. Esta longitud es la necesaria para aumentar la resistencia mecánica y rigidez del material compuesto, por lo que en este caso hay algunas que no la superaran y no contribuirán en un aumento de resistencia mecánica.

### 3.2.2. Preparación de las muestras

#### 3.2.2.1. Material compuesto con fibra de vidrio en polvo

Se llevo a cabo la preparación del material compuesto mediante mezclas de resina de poliéster con nanofibras de carbono (GANF) y con fibra de vidrio en polvo (FVP). Las composiciones en peso estudiadas fueron las que se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Composiciones en peso de los materiales compuestos Resina/GANF/FVP preparados.

Resina															
% FVP	0			20			25			30			40		
% GANF	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2

El proceso de fabricación consiste en la mezcla de la resina de poliéster con los citados porcentajes de los diferentes refuerzos, y según cada caso, con adición de estireno como agente disolvente y fluidizante en el caso de que la viscosidad del material compuesto fuese demasiado alta, seguido de un mezclado mecánico. A continuación, se adiciona el catalizador peróxido de metiletilcetona en un 2% en peso y se cuele en un molde. Se deja curar el material compuesto durante 24 horas a temperatura ambiente y se lleva a cabo un post-curado 3 horas a 80°C

Se utilizaron los mismos moldes de silicona que en el caso anterior por su comodidad y facilidad de uso, ya que en este tipo de moldes no es necesario usar cera desmoldeante debido a que el material compuesto no se adhiere a ellos.

Por último, las muestras fabricadas fueron ensayadas, tanto desde el punto de vista mecánico y eléctrico, como microestructural, con el fin de estudiar la influencia del porcentaje en peso tanto de las nanofibras de carbono como de la FVP, en las propiedades mecánicas y en los valores de conductividad eléctrica del material compuesto y así, determinar los porcentajes más adecuados de refuerzo para aplicaciones posteriores.

### 3.2.2.2. Material compuesto con fibra de vidrio corta

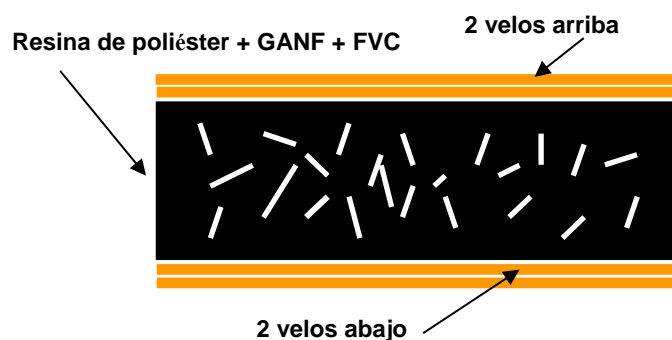
En el caso de la fibra de vidrio corta, la dispersión en la resina es más dificultosa por tener las fibras mayor tamaño que en el caso de la fibra de vidrio en polvo. Por ello, a la hora de fabricar el material compuesto se introdujo un velo de fibra de vidrio a cada lado con el fin de poder distribuir más uniformemente el material y eliminar en lo posible los gases ocluidos.

Se prepararon muestras llegando hasta valores del 4% de fibra de carbono y del 10% de FVC. Los porcentajes de mezcla fueron los recogidos en la *Tabla 3.9*.

*Tabla 3.9. Composiciones en peso de los materiales compuestos Resina/GANF/FVC preparados.*

Resina																				
% FVP	0					2,5					5					7,5				
%GANF	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4

El único punto que varía en el proceso de fabricación del material compuesto con respecto al método seguido en el apartado 3.2.2.1, es la introducción de velo de superficie a ambos lados del material compuesto con el fin de asegurar el correcto llenado del molde. Este proceso se mostró más complicado que en el caso del material con FVP debido a que la viscosidad era más elevada. Este velo se introduce en dos capas antes y después de colar, realizando posteriormente una homogeneización con un rodillo de arandelas, con el que también se eliminan los gases ocluidos. En total se introducían cuatro velos, dos abajo, antes de colar, y dos arriba, después de colar (*Figura 3.21*).



*Figura 3.21. Aspecto del material compuesto con velo.*

Las muestras se realizaron en el molde plano mostrado en la *Figura 3.7*, debido a la facilidad de introducir el velo y pasar el rodillo por su mayor tamaño y geometría. Posteriormente se cortaron las muestras para realizar el ensayo mecánico posterior.

### **3.2.3. Caracterización mecánica**

Para los dos tipos de materiales compuestos explicados en este apartado se realizaron los siguientes ensayos mecánicos, ya descritos anteriormente:

- Ensayos de flexión a tres puntos, de acuerdo con la norma ISO 178.
- Ensayo de tracción indirecta, pero únicamente en el caso del material reforzado con FVP, ya que en el caso de los materiales con FVC no fue posible fabricar el tipo de probetas necesarias sin aplicar presión.
- Ensayo de impacto, bajo norma ISO 179.

### **3.2.4. Medida de la resistividad eléctrica**

Se realizaron medidas de resistencia para poder obtener valores de resistividad eléctrica de todas las composiciones preparadas, utilizando el mismo modo de operación descrito anteriormente en el apartado 3.1.4.

### **3.2.5. Caracterización microestructural**

Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), apoyada con análisis EDX, ya comentada en capítulos anteriores, se ha procedido a caracterizar microestructuralmente los siguientes materiales:

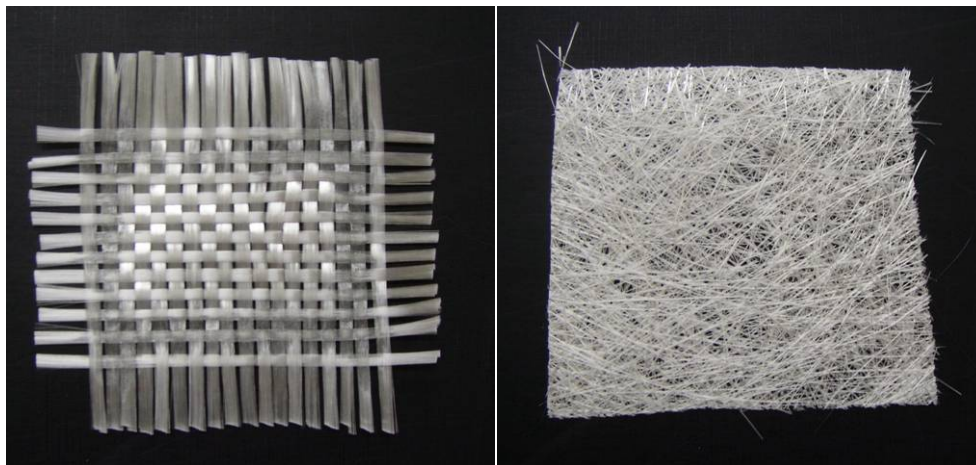
1. Fibras de vidrio en polvo, como material de partida.
2. Fibra de vidrio corta, como material de partida.
3. Superficies de fractura del material compuestos de matriz polimérica, tras realizar el ensayo de flexión a tres puntos, en función de los distintos porcentajes en peso de nanofibras de carbono empleadas, así como, los correspondientes porcentajes de fibra de vidrio corta y con la introducción de velo.
4. Superficies de fractura del material compuesto de matriz polimérica, tras realizar el ensayo de tracción indirecta, en función de los distintos porcentajes en peso de nanofibras de carbono empleadas, así como, los correspondientes porcentajes de fibra de vidrio en polvo.

### 3.3. Material compuesto Resina - CNF - Fibra de vidrio obtenido mediante laminado manual

#### 3.3.1. Materiales de partida

Para la fabricación de materiales compuestos laminados con fibra de vidrio y reforzados con nanofibra de carbono se han utilizados los mismos materiales que en el caso anterior (Resina de poliéster isoftálico, nanofibras de carbono GANF y fibra de vidrio), con la salvedad de la diferencia de presentación de la fibra de vidrio utilizada.

En este caso, las fibras de vidrio utilizadas son macrofibras de vidrio tipo E en forma tejido y mat. La morfología de estos dos tipos de fibra de vidrio se muestran en la *Figura 3.22*.



*Figura 3.22. Tipos de fibra de vidrio tipo E utilizados: a) Tejido y b) Mat.*

El tejido y el mat utilizados han sido suministrados por Plastiform S.A. El tejido es bidireccional tipo tafetán a 90°. Respecto al mat utilizado, se trata de un mat de hilos cortados donde las fibras se unen entre sí por un aglomerante químico, tal y como se muestra en la *Figura 3.22 b*). En la *Tabla 3.10* se resumen las características principales de ambos tipos de material [167,168].

Tabla 3.10. Características del tejido y mat de fibra de vidrio.

	Tejido	Mat
Densidad superficial	500 g / m <sup>2</sup>	300 g / m <sup>2</sup>
Diámetro de las fibras	30 µm	10 µm
Nº de fibras por hebra	600 – 700	-

### 3.3.2. Preparación de las muestras

#### 3.3.2.1. Material compuesto laminado con fibra de vidrio por el método de contacto

El material compuesto se preparó en forma de laminados planos, por un sistema manual (Hand lay-up) para obtener un compuesto similar al Glass Reinforced Plastic (GRP) [112], ampliamente extendido en la industria de los materiales compuestos. El procedimiento llevado a cabo para la fabricación de los materiales compuestos laminados, fue el siguiente:

##### a- Preparación del molde

Este compuesto se fabricó sobre un cristal con el fin de obtener una de las caras del laminado con el mejor acabado superficial posible. Para que el laminado se desmoldee bien hay que preparar su superficie:

- Con una espátula, se retiran residuos de resina endurecida sobre el molde de usos anteriores.
- Aplicar el desmoldeante líquido semipermanente con un papel (*Figura 3.23 a*).
- Dejar secar durante 30 minutos antes realizar el laminado, por capas.

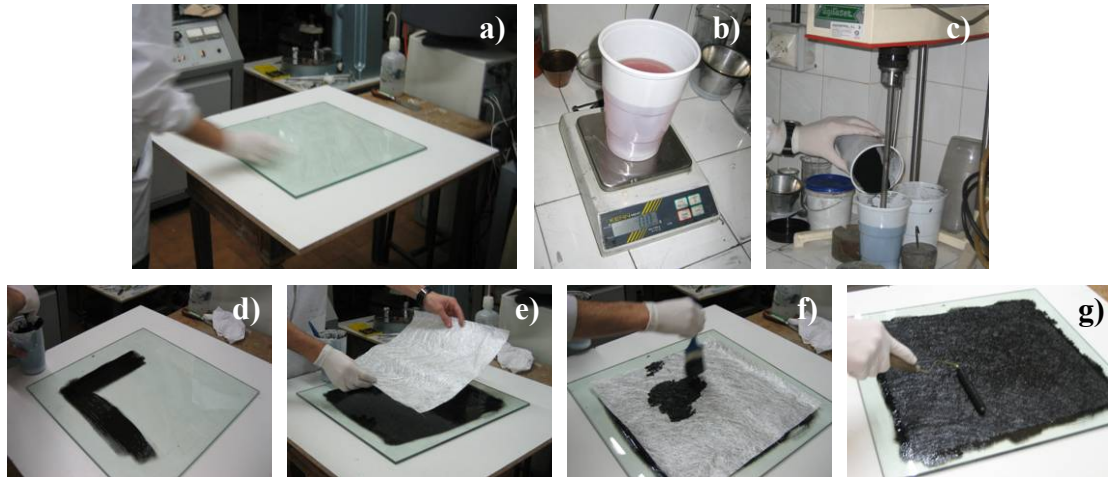
##### b- Preparación de la resina

En primer lugar se preparó una mezcla de resina de poliéster Crystic 199 con sus aditivos:

- Proceso de pesado de cada componente (*Figura 3.23 b*).



- Adición de nanofibra y mezcla por agitación mecánica durante 30 minutos a 1000 rpm (*Figura 3.23 c*).
- Adición del endurecedor (Peróxido de metil etilcetona al 2%).
- Mezcla mecánica a 200 rpm durante 1 minuto para distribuir el catalizador.



*Figura 3.23. Secuencia seguida en el proceso de fabricación de laminados mediante el método de contacto.*

#### c- Realización del laminado

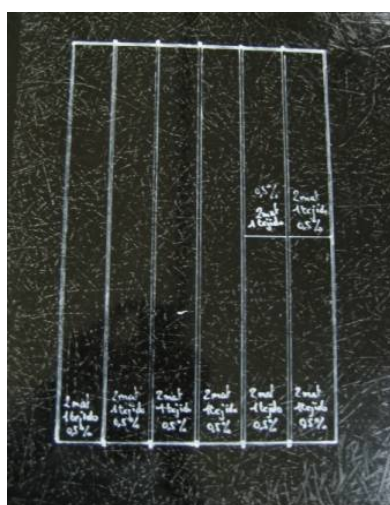
Con la ayuda de una brocha, se impregnó la superficie del cristal de resina (*Figura 3.23 d*). Posteriormente fue colocada una lámina de mat de fibra de vidrio (*Figura 3.23 e*), la cual fue previamente cortada al tamaño adecuado y se impregnó con la resina cargada con nanofibras de carbono (*Figura 3.23 f*). Seguidamente, se pasó un rodillo de arandelas para eliminar las burbujas en el laminado (*Figura 3.23 g*). El proceso se repitió con los sucesivos refuerzos añadidos y se dejó curar durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se realizó un post-curado de 16 horas a 40°C, en estufa.

Se prepararon dos disposiciones de refuerzo distintas: dos mat de fibra de vidrio y dos mat con un tejido situado entre ambos. Las composiciones preparadas fueron las que se recogen en la *Tabla 3.11*.

Tabla 3.11. Composiciones de los laminados preparados.

Refuerzo de fibra de vidrio	% GANF en la mezcla inicial de resina
<b>2 MAT</b>	0
	0,5
	1
	2
	3
	4
<b>MAT / TEJIDO / MAT</b>	0
	0,5
	1
	2
	3
	4

Como resultado de este proceso fueron obtenidos materiales compuestos laminados con dimensiones de 50 cm de lado y un espesor variable entre 1 y 2,5 mm en función del número de capas y del refuerzo utilizado (*Figura 3.24*).



*Figura 3.24. Aspecto final del laminado y marcas de corte para su mecanizado.*

Estos laminados se mecanizaron con una cortadora de disco de diamante, refrigerada con agua, obteniendo las dimensiones normalizadas de probetas para ser ensayadas posteriormente a tracción y flexión, así como para realizar las medidas de resistividad eléctrica. También se realizaron descomposiciones térmicas con vistas a obtener cuantitativamente el porcentaje de refuerzo real de fibra de vidrio y de resina presente en los laminados.

### 3.3.2.2. Material compuesto laminado con fibra de vidrio con bolsa de vacío

El procedimiento llevado a cabo para la fabricación de los materiales compuestos laminados, utilizando en este caso una bolsa de vacío, fue el siguiente:

#### a- Preparación del molde

- Sobre el perímetro del vidrio fue colocada una cinta adhesiva, con el fin de que estas zonas queden libres de impurezas durante la preparación del laminado, lo que permitirá posteriormente un óptimo contacto con el sellante de la bolsa de vacío (*Figura 3.25 a*).



*Figura 3.25. Secuencia seguida en el proceso de fabricación de laminados mediante el método con bolsa de vacío.*

- Preparar la superficie del molde de forma similar a la utilizada en el método de contacto.
- b- Preparación de la resina (similar al método de contacto)
- c- Realización del laminado (similar al método de contacto)
- d- Dispositivo de vacío
- Aplicar con el rodillo una película de film separador de polipropileno para facilitar el desmoldeo (*Figura 3.25 b*) y retirar la cinta adhesiva.
  - Poner el tejido de absorción que será el encargado de recoger el exceso de resina, situándolo sobre el compuesto. En esta zona se sitúa la parte inferior

de la válvula, en zonas periféricas al compuesto (*Figura 3.25 c*), así como la cinta sellante encargada de asegura el vacío bajo la bolsa.

- Colocar la bolsa de vacío y ensamblar la válvula (*Figura 3.25 d*).
- Hacer mediante una bomba rotatoria un vacío entre 650 y 700 mbar.
- Quitar el dispositivo de la bolsa transcurridos treinta minutos, tras el endurecimiento total del compuesto (*Figura 3.25 e*).

En este caso, se prepararon unas disposiciones de refuerzo distintas que en el caso de los laminados fabricados por el método de contacto. Esto se debe a que para la técnica de la bolsa de vacío es necesario un espesor de laminado un poco mayor para que el vacío aplicado sea efectivo. Por ello, se determinó fabricar con este método laminados con las siguientes composiciones:

*Tabla 3.12. Composiciones de los laminados preparados.*

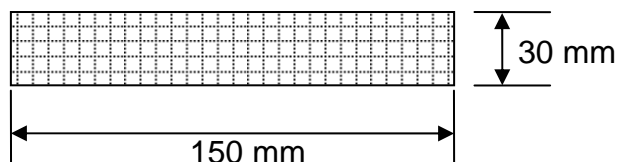
Refuerzo de fibra de vidrio	% GANF en la mezcla inicial de resina
<b>4 MAT</b>	0
	0,5
	1
	2
<b>3 MAT / 2 TEJIDOS</b>	0
	0,5
	1
	2

### 3.3.3. Caracterización mecánica

#### 3.3.3.1. Ensayo de flexión a tres puntos

El ensayo de flexión a tres puntos se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM D-790-00 [169]. Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos Adamel Lhomargy con una célula de carga de 10 kN (*Figura 3.13*). Los parámetros de distancia entre apoyos y la velocidad de ensayo, así como las ecuaciones para el cálculo de la tensión máxima a flexión y el módulo de elasticidad a flexión, son las mismas descritas en el apartado 3.1.3.1

Los materiales compuestos laminados obtenidos fueron mecanizados según lo especificado en la norma ASTM D 790-00 [169], cuyas dimensiones y forma se describen en la *Figura 3.26*.



*Figura 3.26. Tamaño de la probeta utilizada en los ensayos de flexión de laminados.*

### **3.3.3.2. Ensayo de tracción uniaxial**

El ensayo de tracción sobre los materiales preparados se realizó en una máquina universal de ensayos (Servosis S.A.), dirigida a través de un software específico (*Figura 3.27*) y utilizando unas mordazas adecuadas para ensayos de tracción de materiales poliméricos.



*Figura 3.27. Probetas de laminado durante un ensayo de tracción.*

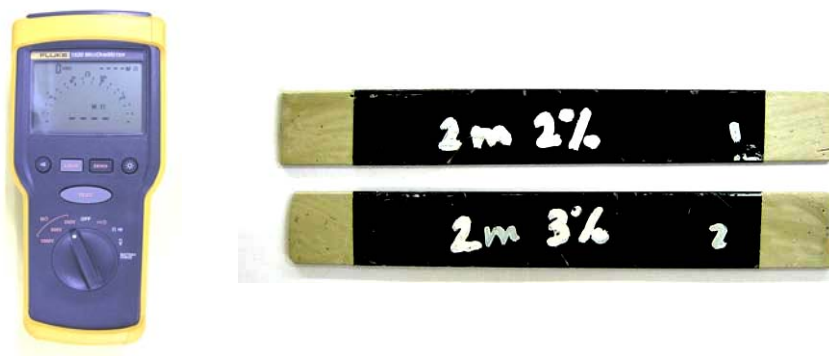
Las probetas de material compuesto fueron mecanizadas con unas dimensiones de 300x30 mm según norma. Midiendo el espesor y la anchura de las probetas antes de ensayarlas, se calculó la sección, para poder calcular la tensión máxima a tracción que es capaz de soportar el material antes de su rotura. Una vez calculada la tensión, se representaron las curvas de tensión-deformación para estudiar la rigidez de todos los materiales compuestos fabricados. Las ecuaciones usadas para evaluar el comportamiento mecánico de todos los materiales son las de Cauchy y Hooke:

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{S} \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ (pendiente de la curva)}$$

Este tipo de probetas de tracción fue elegido de acuerdo a la norma ASTM D3039/D3039M-95a [170], para ensayos de tracción de materiales compuestos de matriz polimérica. A diferencia de lo establecido en la norma, no fue necesario pegar chapas de aluminio en los extremos (talones) para que las probetas no rompan por la zona de mordazas. Con la mordaza utilizada, este problema no se presentó.

### 3.3.4. Medida de la resistividad eléctrica

Las medidas de resistividad eléctrica fueron realizadas sobre piezas de material compuesto, según las especificaciones remitidas por el Grupo Antolín Ingeniería S.A. Las piezas se mecanizaron con unas medidas de 80x10 mm (*Figura 3.28*). El procedimiento utilizado fue el mismo descrito en el apartado 3.1.4.



*Figura 3.28. MegaÓhmetro y probetas de medida de resistividad.*

### 3.4. Material compuesto obtenido por termoconformado (SMC)

#### 3.4.1. Fabricación de SMC

El proceso SMC (Sheet Moulding Compound) consiste en el moldeo de un preimpregnado (prepeg) formado por una resina termoestable reforzada con fibra de vidrio presentada en forma de hilos cortados o continuos, obteniendo la pieza final a través de la polimerización de la resina mediante un proceso combinado de presión y temperatura.

La producción de SMC se puede dividir en dos procesos: producción del prepeg de SMC y el moldeo por compresión de SMC.

La producción del prepeg se lleva a cabo mediante maquinaria específica (*Figura 3.29*). En ella la pasta de impregnación se deposita sobre un film protector. La fibra de vidrio cortada, cae sobre el tapiz, quedando impregnado por la pasta, formando un mat de gramaje y ancho preestablecido, siendo los films los encargados de dar soporte al conjunto. Entonces se coloca encima otro film para obtener una estructura tipo sándwich dando cohesión al conjunto. La zona de impregnación está formada por rodillos de acero a modo de calandra, que permiten la penetración de la pasta en las capas de fibra de vidrio, obteniendo un producto uniforme y correctamente impregnado.

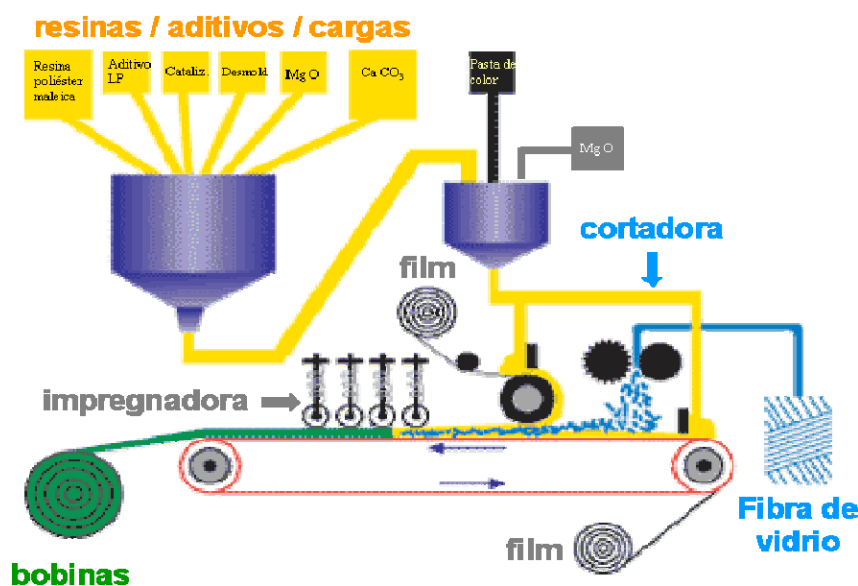
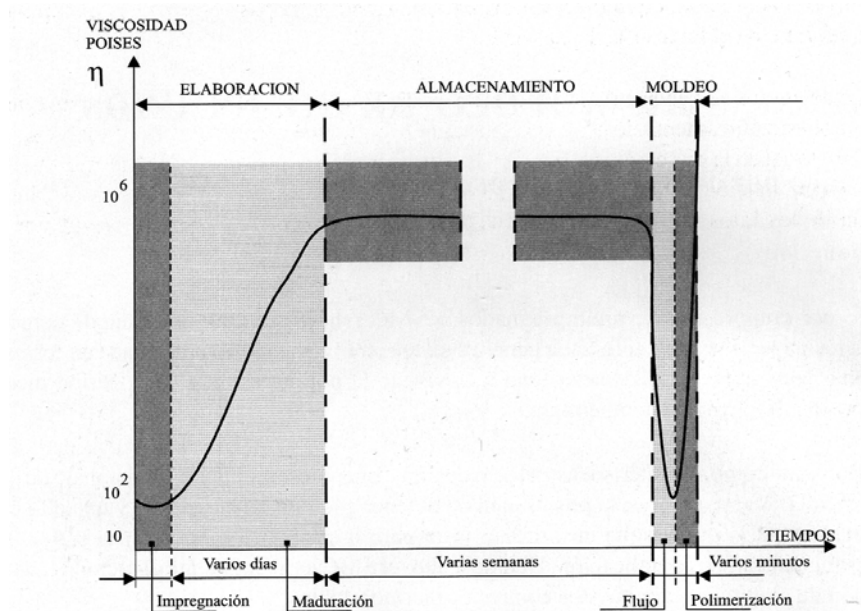


Figura 3.29. Esquema de la fabricación del prepeg SMC.



El prepeg utilizado en SMC es un semiproducto moldeable relativamente fluido que permite la impregnación del refuerzo durante su fabricación, produciéndose a continuación una subida brusca de la viscosidad. El período de tiempo en el que se produce el cambio brusco de viscosidad en el proceso de fabricación del preimpregnado (*Figura 3.30*) se denomina fase de maduración [114].



*Figura 3.30. Evolución de la viscosidad de un prepeg de SMC.*

Un prepeg para SMC se compone de:

- Pasta de impregnación: formada en nuestro caso por pasta madre (resina maleica, aditivo termoplástico, catalizadores, desmoldeante y carga) y resina de poliéster insaturado [171].
- Refuerzo, que en este caso son las nanofibras de carbono y la fibra de vidrio.

El moldeo de un prepeg para obtener una pieza acabada de SMC se realiza en una prensa y en un molde calefactado. Para ello se retira el film protector que recubre el prepeg y se coloca la cantidad necesaria para realizar la pieza. Entonces el molde se cierra y se calienta hasta unos 150 °C a una presión variable en función del tipo y tamaño de la pieza a moldear. Debido a la temperatura se produce un acusado descenso de la viscosidad del prepeg (*Figura 3.30*), lo que permite el correcto llenado del molde con la ayuda de la presión aplicada. Coincidiendo con la mínima viscosidad se produce un máximo en la velocidad de la reacción de polimerización de la resina y la viscosidad crece rápidamente hasta el total curado del composite. Una vez terminado el proceso, el



molde se enfría pudiendo extraer la pieza fabricada, que sale del molde completamente acabada.

### 3.4.2. Materiales de partida

Como materiales de partida en la fabricación de materiales compuestos del tipo Sheet Moulding Compound (SMC), se ha utilizado resina y una pasta madre como matriz, y fibra de vidrio y nanofibra de carbono como refuerzo:

- Pasta madre, que contiene resina maleica, aditivo termoplástico, catalizadores, desmoldeante y carga mineral.
- Resina de poliéster insaturado ortoftálica.
- Fibra de vidrio corta (25 mm) tipo E.
- Nanofibras de carbono (GANF).

#### 3.4.2.1. Pasta madre

La pasta madre es una formulación estándar compuesta por:

1. *Resina maleica*: con un contenido en dicha pasta madre en torno al 28%.
2. *Aditivo termoplástico*: se utiliza para compensar la contracción de la resina de poliéster al polimerizar, asegurando la precisión geométrica de las piezas y un buen acabado superficial. El aditivo anticontracción usado en esta formulación es **poliéster saturado**, a fin de conseguir una contracción negativa con respecto al molde (SMC Low Profile). Representa un 18% del total de pasta madre.
3. *Catalizadores*: sistema catalítico que permite el endurecimiento de la resina. Representa entre 0,5-1% del total de pasta madre.
4. *Desmoldeante*: el agente de desmoldeo evita que la pieza quede adherida al molde. En esta formulación se usa **estearato de Ca**, con un contenido entre 1-2%.
5. *Carga*: se utiliza **carbonato cálcico** en una proporción aproximada del 50%, que proporciona efectos beneficiosos en la resistencia al fuego o frente a la corrosión de las piezas moldeadas.

### 3.4.2.2. Resina de poliéster insaturado

La resina de poliéster utilizada en esta parte del trabajo se trata de una resina ortoftálica, comercialmente denominada Norsodyne 2145 (Cray Valley Ibérica). Se trata de una resina específica para la fabricación de SMC de viscosidad media y alta reactividad. Esta resina se denomina “pasta de color” pues es donde se añaden pigmentos durante el proceso de fabricación de SMC. Las propiedades de la resina según especificaciones del fabricante son las recogidas en la *Tabla 3.13* [172].

*Tabla 3.13. Propiedades físicas y mecánicas de la resina Norsodyne 2145 [172].*

PROPIEDAD	UNID.	RESINA LÍQUIDA
Aspecto		Claro
Viscosidad a 23°C	mPa·s	1300-1500
Gravedad específica a 25°C		1.10
Contenido Volátil	%	37
Acidez	mg KOH/g	15-19
Estabilidad sin luz a 20°C	meses	3
Tiempo de gel a 130°C	segundos	65-110
PROPIEDAD	UNID.	RESINA CURADA
HDT (1.80 MPa)	°C	140
Elongación a fractura	%	1.7
Tensión máxima a tracción	MPa	60
Módulo de tracción	MPa	3800
Tensión máxima a flexión	MPa	100
Mod. de elasticidad a flexión (E)	MPa	3800
Resistencia a impacto	kJ/m <sup>2</sup>	8
Temp. Transición Vítrea (T <sub>g</sub> )	°C	170

### 3.4.2.3 Fibra de vidrio

Para la fabricación de SMC se ha utilizado fibra de vidrio tipo E en forma de rovings (*Figura 3.31*), bobinados sin torsión, en forma cilíndrica [173]. Esta fibra de vidrio se corta durante la elaboración de preimpregnado a la longitud deseada. En este caso se cortaron a 25 mm de longitud.



*Figura 3.31. Roving de fibra de vidrio tipo E.*

### 3.4.3. Preparación de las muestras

El trabajo realizado para la fabricación del material compuesto SMC se ha dividido en dos partes diferenciadas:

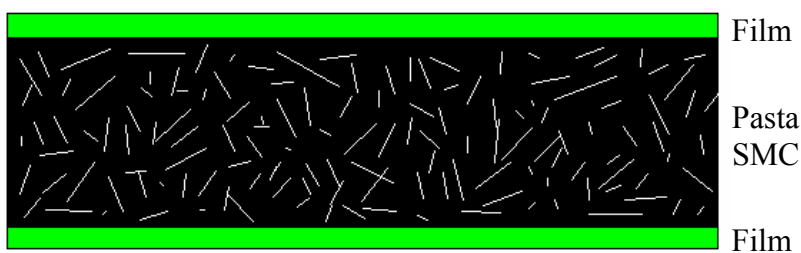
1. Procedimiento realizado en el laboratorio.
2. Procedimiento realizado en ASTAR SMC-BMC S.A.

#### 3.4.3.1. Procedimiento realizado en el laboratorio

En el laboratorio se realizaron estudios previos con SMC, con el fin de adquirir una destreza mínima en el proceso de fabricación de prepeg de SMC. Una vez realizado esto, se evaluó en qué parte del proceso de fabricación sería más viable la introducción de las nanofibras de carbono. Finalmente, se estudiaron las condiciones óptimas de moldeo (presión y temperatura), en función de la composición del prepeg.

El proceso de fabricación de prepeg de SMC, partiendo de una formulación estándar a escala de laboratorio, fue el siguiente:

1. Mezcla de los componentes: resina de poliéster insaturado (9%), pasta madre (90%) y MgO como secante (1%).
2. Después de agitar hasta obtener una mezcla homogénea se añade una cantidad de fibra de vidrio cortada que suponga el 20% del total del material compuesto y se mezcla de nuevo.
3. Por último, la pasta se extiende con la ayuda de un rodillo sobre una superficie horizontal situada entre dos láminas de film formadas por tres capas poliamida-polietileno-poliamida, que protegen al prepeg de la entrada de agua (polietileno) y de la pérdida de estireno (poliamida). En la *Figura 3.32* se representa la estructura final del prepeg.



*Figura 3.32. Estructura final del prepeg de SMC.*

Tras todo el proceso se consigue una pasta preparada que tras la etapa de maduración (48h/18°C) está lista para ser moldeada y obtener el compuesto SMC.

### **- Moldeo del prepeg.**

La maquinaria utilizada en el moldeo de una pieza de SMC es:

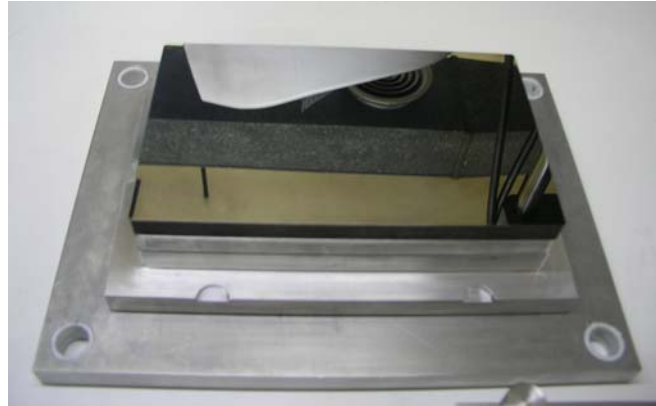
a) *La prensa*: se utilizó una prensa Servosis, con una célula de carga de 120 Tn. La prensa lleva instalados dos platos térmicos controlados por sendos termostatos digitales. Dicho equipo (de la casa comercial Eurotherm) junto con la prensa nos permite combinar presión y temperatura durante el moldeo. En la *Figura 3.33* se muestra una imagen de la prensa.



*Figura 3.33 Prensa de platos térmicos.*

b) *El molde*, debe soportar la temperatura, la presión de moldeo y la resistencia al flujo. Se trabajó con dos moldes diferentes:

1. Molde de acero pulido con un acabado superficial especular (*Figura 3.34*).
2. Molde de aluminio, realizado en las mismas dimensiones que el anterior, pero sin acabado superficial y destinado a realizar los ensayos previos (*Figura 3.35*).

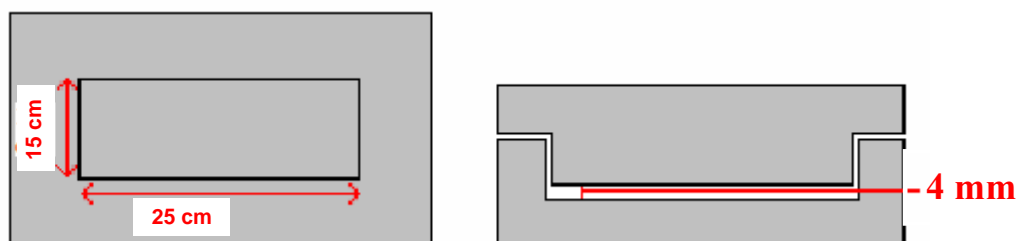


*Figura 3.34. Imagen del molde de acero utilizado.*



*Figura 3.35. Imagen del molde de aluminio utilizado.*

Ambos comparten las dimensiones que se muestran en la *Figura 3.36*.



*Figura 3.36. Dimensiones del molde.*

En el proceso de moldeo distinguimos las siguientes etapas:

*1. Corte y pesada del prepeg:* se realiza un corte del preimpregnado, de manera que sea de tamaño inferior al de la pieza para asegurar un buen flujo del material y la eliminación de aire. Después se pesa la cantidad adecuada del preimpregnado en

función de la superficie de moldeo y las condiciones de presión y temperatura que se van a utilizar. Para nuestro caso dicha cantidad son unos 400 g de prepeg.

2. *Alimentación de la prensa:* antes de proceder al llenado del molde se procede a retirar los film protectores.

Antes del comienzo del termoconformado, se precalientan los platos térmicos y se enciende el ordenador de control y se abre el programa informático que controla las variables del proceso.

3. *Cierre de la prensa y flujo del material:* en esta etapa es muy importante el control sobre las variables del proceso. La presión ejercida viene controlada mediante un programa informático y la temperatura de los platos a través de los controladores de la máquina. Además, se utiliza un termopar para conocer la temperatura en el interior del molde, que es algo inferior a la de los platos. En la *Figura 3.37* se muestran imágenes de los controladores de los platos y del programa informático que controla la presión aplicada, mediante un ciclo fijado antes del comienzo del ensayo.

Inicialmente hay una caída instantánea de la viscosidad debida a la acción conjunta de la presión y la temperatura, permitiendo así el llenado de la cavidad del molde. Una vez pasada la fase en la que el material ha fluido y ha llenado la cavidad del molde, se procede a disminuir la presión.

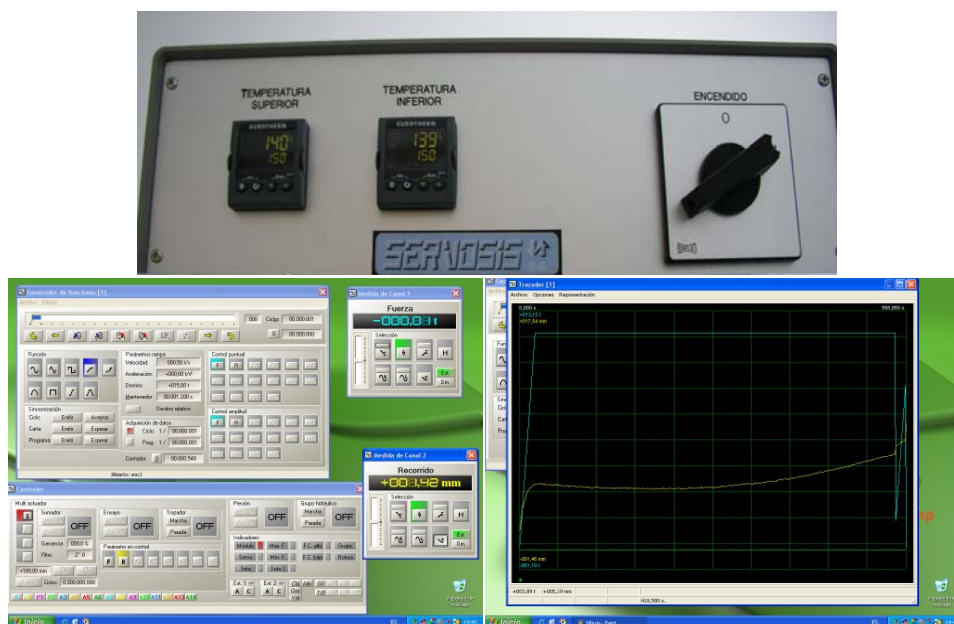
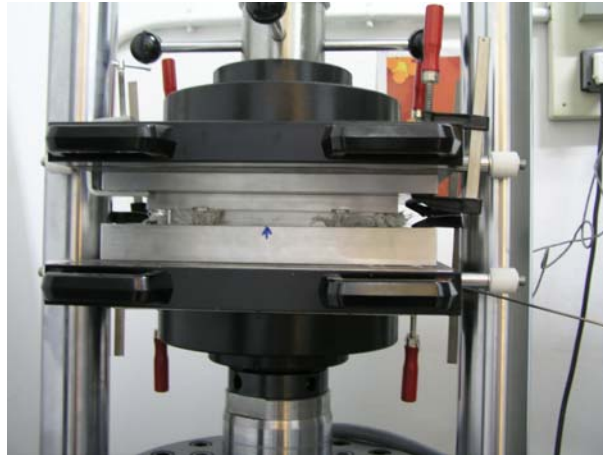


Figura 3.37. Control sobre variables del proceso.

4. *Polimerización:* durante la etapa de polimerización la viscosidad aumenta bruscamente por el endurecimiento de la resina provocado por el proceso de reticulación. Una vez se observa un flujo del material, se procede a parar el ensayo, manteniendo la carga y la temperatura constantes durante algunos minutos, liberando después la presión y desconectando los platos térmicos. Una vez frío el molde se procede a su apertura y desmoldeo de la pieza. La *Figura 3.38* muestra el molde antes de abrir la prensa.



*Figura 3.38. Molde sometido a presión en la prensa.*

5. *Apertura de la prensa y desmoldeo:* para poder abrir el molde usando la prensa se diseñó un sistema de sujeción que se muestra en la *Figura 3.39*.



*Figura 3.39. Sistema de sujeción.*

6. *Desbarbado:* una vez desmoldeada la pieza se procede al desbarbado, es decir el recorte de la rebaba debida al flujo del material. En la *Figura 3.40* se muestra la imagen de una pieza de SMC preparada para el desbarbado.



*Figura 3.40 Pieza de SMC con rebaba.*

Con este material así preparado se realizaron ensayos previos, con el fin de encontrar un compromiso adecuado entre valores de presión y temperatura, consiguiendo optimizar al máximo el proceso de moldeo.

Más adelante, se realizaron ensayos en la prensa a fin de establecer la temperatura y la presión adecuadas para el moldeo de la pasta SMC. Se consiguió fijar una temperatura adecuada, realizando previamente distintas pruebas para el rango térmico que había sido determinado, estudiando el endurecimiento de la pasta madre en la estufa.

Para fijar la presión adecuada se realizaron distintas pruebas, variando la presión ejercida sobre el molde en cada una de ellas. En nuestro laboratorio se obtuvo SMC Low Profile (LP) sin refuerzo de nanofibra de carbono. Se realizaron ensayos a diversas presiones de moldeo del preimpregnado a fin de obtener las condiciones idóneas en el proceso de moldeo. Las condiciones estudiadas se muestran en la *Tabla 3.14*.

*Tabla 3.14. Condiciones estudiadas en los ensayos previos de moldeo.*

Temperaturas (°C)	100	120	135	140
Presiones (MPa)	2.65	3.2	4	5.3

#### **3.4.3.2. Procedimiento realizado en ASTAR S.A.**

Con el fin de utilizar unas condiciones de trabajo lo más parecidas posibles a un proceso industrial, se utilizó un equipo de producción a escala de planta piloto propiedad de ASTAR S.A. El equipo es el que se muestra en la *Figura 3.41*.





*Figura 3.41. Equipo para la fabricación de prepeg de SMC.*

La gran ventaja del uso de un equipo semi-industrial reside en que la zona de impregnación está formada por rodillos de acero a modo de calandra, que permiten la penetración de la pasta en las capas de fibra de vidrio. De esta forma se obtiene un producto más uniforme y mejor impregnado que si se realiza de forma manual. En la *Figura 3.42* se muestra una imagen del producto obtenido.



*Figura 3.42. Imagen del prepeg de SMC.*

En las instalaciones de ASTAR S.A, en diferentes visitas, se elaboró el prepeg con una pasta de color previamente preparada en el laboratorio. Esta pasta de color se preparó añadiendo a la resina de poliéster un 8% en peso de GANF y así poder preparar prepeg con distintas composiciones de GANF diluyendo con más resina la pasta de color original. Se prepararon dos pastas de color con el mismo porcentaje de GANF, pero a una de ellas le fue añadido un dispersante, con el fin de mejorar la dispersión de las nanofibras de carbono en la resina y por lo tanto en el compuesto final. Se optó por utilizar dispersante BYK-9077 (suministrado por BYK-Chemie), según

recomendaciones del fabricante, añadiendo un 25% de BYK-9077 sobre el total de GANF presente en la pasta de color.

Una vez preparado el prepeg se procedió a moldear piezas de SMC utilizando la prensa de dicha empresa (*Figura 3.43*), tomando como condiciones de moldeo las que se habían determinado como idóneas en el laboratorio.



*Figura 3.43. Prensas hidráulicas de ASTAR S.A.*

Una vez obtenidas las piezas, se realizaron en el laboratorio tanto ensayos mecánicos como de resistividad eléctrica, así como una caracterización microestructural de las piezas fabricadas a partir de composiciones que contenían distintos porcentajes de nanofibra de carbono:

- SMC Low Profile (LP) (pieza en blanco).
- SMC LP + 0.78% GANF.
- SMC LP + 0.90% GANF.
- SMC LP + 0,90% GANF + BYK 9077.
- SMC LP + 1.36% GANF + BYK 9077.

#### **3.4.4. Ensayos realizados**

Para todos lo materiales compuestos fabricados se realizaron los siguientes ensayos mecánicos, ya descritos anteriormente:

- Ensayos de flexión a tres puntos, de acuerdo con la norma ISO 178.
- Ensayo de impacto, bajo norma ISO 179.

Además, se midió la resistividad eléctrica volumétrica y superficial, y fue llevada a cabo una caracterización microestructural de las superficies de fractura obtenidas tras el ensayo de impacto.

### 3.5. Material compuesto obtenido mediante inyección RTM

#### 3.5.1. Materiales de partida

Para la fabricación de materiales compuestos por la técnica de inyección RTM se han utilizado los siguientes componentes:

- Resina de poliéster insaturado Crystic 3642.3.
- Fibra de vidrio en forma de mat de hilos continuos (Unifilo).
- Nanofibras de carbono (GANF).

##### 3.5.1.1. Resina de poliéster insaturado

La resina de poliéster insaturado utilizado en este tipo de material compuesto es una resina ortoftálica denominada Crystic 3642.3. Se utiliza esta resina en vez de la Crystic 199, utilizada anteriormente, debido a su menor viscosidad, que es uno de los principales factores influyentes en el proceso RTM. Esta reducida viscosidad permite una impregnación rápida del refuerzo y una reducida exotermia que ofrece la posibilidad de fabricar piezas de volúmenes importantes. Las propiedades de la resina según las especificaciones del fabricante son las recogidas en la Tabla 3.15 [174].

Tabla 3.15. Propiedades físicas y mecánicas de la resina Crystic 3642.3 [174]

PROPIEDAD	UNID.	RESINA LÍQUIDA
Aspecto		Natural Claro
Viscosidad a 23°C	mPa·s	200-300
Gravedad específica a 25°C		1.10
Contenido Volátil	%	38-42
Acidez	mg KOH/g	22-25
Estabilidad sin luz a 20°C	meses	6
Tiempo de gel a 20 °C	min.	18-23
PROPIEDAD	UNID.	RESINA CURADA
Dureza Barcol		45
Elongación a fractura	%	2.0
Tensión máxima a tracción	MPa	65
Módulo de Young	MPa	3200
Densidad a 20°C		1.2
HDT (1.8 MPa)	°C	75

### **3.5.1.2. Fibra de vidrio**

La fibra de vidrio utilizada como refuerzo en la inyección RTM, denominada comercialmente Unifilo, es un mat de hilos continuos (450 g/m<sup>2</sup>) de vidrio E de orientación aleatoria en múltiples capas, unidas por un ligante (*Figura 3.44*). Este tipo de refuerzo está diseñado para que la preforma tenga el mismo tamaño que la pieza moldeada y es totalmente compatible con resinas de poliéster [175].



*Figura 3.44. Mat de hilos continuos Unifilo.*

Su uso habitual es la fabricación de partes de carrocería de camiones, automóviles y autobuses, así como pequeños barcos y otras piezas grandes mediante tecnología RTM.

## **3.5.2. Fabricación de material compuesto mediante inyección RTM**

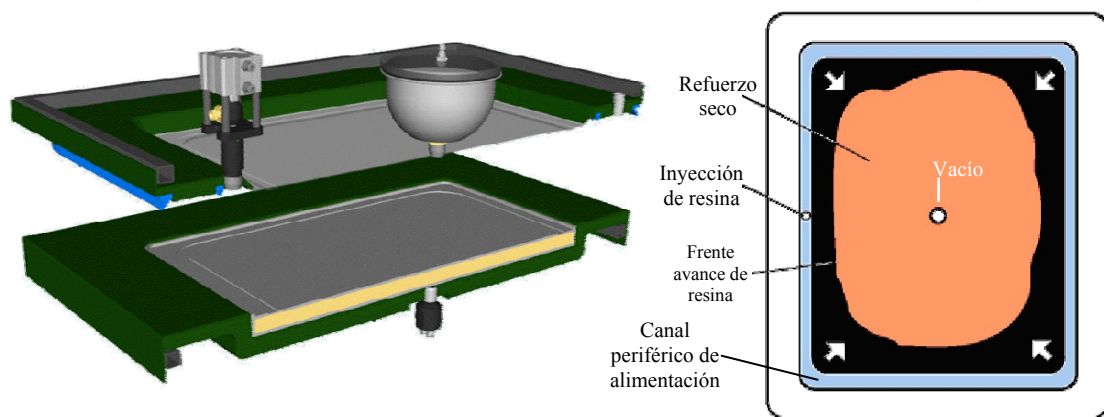
### **3.5.2.1. Descripción y funcionamiento del equipo**

En este trabajo se ha utilizado el proceso denominado RTM-Light o RTM asistido por vacío (VARTM). El RTM-Light es un proceso para la fabricación de composites en el que los gastos a la hora de fabricar el molde son básicamente la mitad al precio del equivalente de RTM, siendo la producción algo similar.

Es un proceso de fabricación de molde cerrado a baja presión que permite obtener piezas de material compuesto en un amplio rango de complejidad y tamaño, así como artículos de alto rendimiento. Es una técnica muy flexible en cuanto a la elección de materiales (resina y refuerzo) y que consiste en inyectar resina líquida en el interior de un compartimento cerrado, compuesto por molde y contramolde en el que el refuerzo de fibra ha sido previamente situado en el interior del compartimento cerrado. La inyección

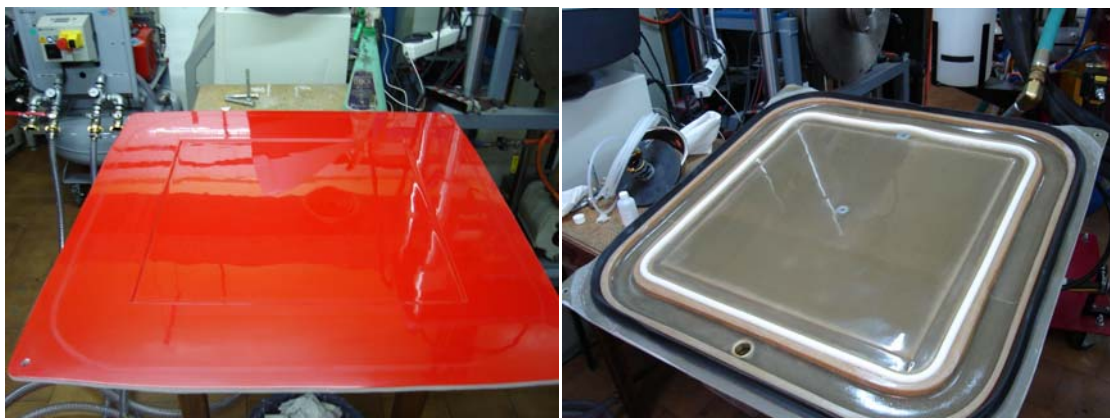
se realiza mediante una máquina que controla la cantidad de resina inyectada, así como la cantidad de catalizador adicionado.

El proceso se denomina RTM-Light debido a que la presión necesaria para la inyección de la resina en el interior del molde es sensiblemente inferior a la necesaria para el proceso RTM tradicional. Esta menor presión se compensa por el vacío aplicado al interior del molde que ayuda al correcto llenado del mismo. La *Figura 3.45* muestra una sección de un molde típico de RTM-Light, así como el proceso de llenado del interior del mismo.



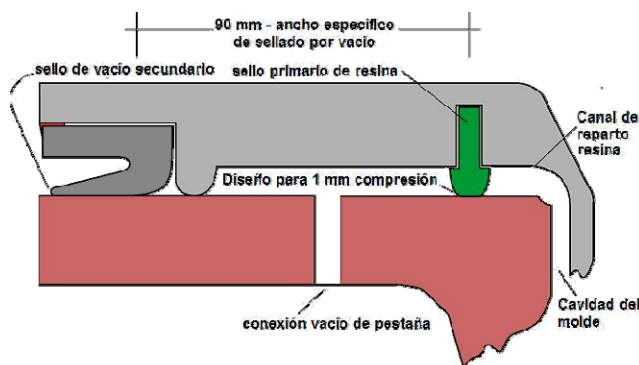
*Figura 3.45. Sección de un molde de RTM-Light y forma de llenado del interior del molde.*

El molde utilizado está construido en resina de poliéster y consta de dos partes, conocidas como molde y contramolde (*Figura 3.46*). El molde (de 6mm de espesor) es la parte inferior (hembra) y está reforzado interiormente con un bastidor metálico (tubo cuadrado de acero sujeto a la zona de la pestaña). El contramolde está fabricado en un laminado de resina con la cara de trabajo en Gel-Coat traslúcido y un espesor de unos 3 mm. Para este trabajo se encargó un molde que diera lugar a una pieza plana de 50x50 cm con un espesor calibrado a unos 3 mm con el molde cerrado.



*Figura 3.46. Molde y contramolde para inyección RTM.*

La parte superior del molde (contramolde) contiene todas las conexiones para permitir el trabajo, además del mecanismo de cierre. Este mecanismo, denominado pestaña, consiste en una parte aislada del interior del molde en la que se produce vacío, consiguiendo de esta manera, el cierre hermético del molde, como se muestra en la *Figura 3.47*. Este sellado se consigue aplicando un vacío de 900 mbar que hace que los dos sellantes aíslen la zona de vacío (zona técnica), tanto del interior como del exterior del molde.



*Figura 3.47. Sistema de cierre por vacío.*

El equipo utilizado para la producción de material compuesto RTM consta de dos elementos aparte del molde:

- Bomba de vacío con dos vacíos independientes (500 y 900 mbar).
- Cabezal de inyección Spartan II de accionamiento neumático.

La bomba de vacío utilizada (Compositvac E25, Mil's) desempeña dos papeles en la fabricación del material compuesto. Por un lado proporciona un vacío de 900 mbar utilizado para cerrar el molde y por otro, un vacío de 500 mbar que se conecta al interior del molde para ayudar al movimiento de la resina.

El cabezal de inyección (Spartan II, Glas-Craft Ibérica) es la parte más importante de este tipo de tecnología (*Figura 3.48*). Este equipo de accionamiento neumático (alimentado por un compresor o por una línea de aire comprimido) es el encargado de la inyección de la resina en el interior del molde y de la correcta mezcla de la resina con el catalizador. El equipo dispone de un sistema para limitar la presión de inyección y permite la regulación del porcentaje de catalizador entre 0,5 y 3,5%. Este porcentaje va a ser uno de los factores más importantes a tener en cuenta, ya que el tiempo de gel de la resina va a depender directamente de la temperatura exterior y de la cantidad de



catalizador utilizada. Por este motivo, se debe buscar un compromiso entre temperatura y catalizador para encontrar el tiempo de curado adecuado.



*Figura 3.48. Equipo RTM Spartan II.*

El equipo además dispone de un depósito de disolvente para poder realizar la limpieza de la pistola de inyección.

Al ser la primera vez que se trabajaba con un equipo de estas características se elaboró un Procedimiento Normalizado de Trabajo (PNT), que facilitara su utilización y que se encuentra en el *Anexo I* de este trabajo. En este PNT está detallado todo el procedimiento seguido para la fabricación de los materiales compuestos.

### **3.5.2.2. Muestras preparadas**

Utilizando la técnica de RTM se prepararon planchas de material compuesto con distintos refuerzos. Estas composiciones están detalladas en la *Tabla 3.16*. De todas las composiciones se prepararon planchas de 50x50 cm que luego se mecanizaron para obtener las probetas necesarias para los ensayos realizados.

En primer lugar se prepararon materiales compuestos sin refuerzo de nanofibras de carbono utilizando dos composiciones distintas de fibra de vidrio (2 y 3 capas de Unifilo).



Tabla 3.16. Composiciones del material compuesto preparado por RTM.

MATRIZ	REFUERZO FIBRA DE VIDRIO	REFUERZO GANF
Resina de poliéster Crystic 3642.3	2 Capas	-
	3 Capas	-
	2 Capas	1% en Gel-Coat
	2 Capas	2% en Gel-Coat
	2 Capas	0.5%
	2 Capas	0.625%
	2 Capas	1%

Una vez obtenidos los blancos se fabricaron los composites reforzados con nanofibras de carbono además de la fibra de vidrio. Se estudiaron dos maneras de aplicar las nanofibras de carbono para obtener conductividad eléctrica además de refuerzo mecánico.

En el primer tipo se realizó una mezcla de la resina con GANF (1 y 2%) por agitación mecánica y se aplicó como un Gel-Coat, ya catalizado, sobre la superficie de la parte inferior del molde de la manera explicada anteriormente en el apartado 3.1.2.1. Una vez que esta capa había llegado al punto de gel, se colocó el refuerzo de fibra de vidrio y se cerró el molde para inyectar la resina a continuación. De esta forma se obtiene un material compuesto en el que una de las caras es conductora, mientras que el resto del material aporta la resistencia mecánica.

Por otro lado, se prepararon mezclas de resina con GANF (0.5, 0.625 y 1%) que después se inyectaron en el molde, de la misma forma que anteriormente se hizo con resina sin carga, obteniendo planchas de material compuesto en que toda la matriz lleva nanofibras de carbono dispersas en su interior. El problema surgió al intentar aumentar el porcentaje de GANF en la matriz por encima del 1% en peso respecto a la resina, ya que la mezcla adquiriría una viscosidad que hacía muy complicada su inyección con este tipo de equipo.

### 3.5.3. Ensayos realizados

Para todos los materiales compuestos fabricados se realizaron los siguientes ensayos mecánicos, ya descritos anteriormente:

- Ensayos de flexión a tres puntos, según norma ASTM D 790-00.
- Ensayo de tracción uniaxial, bajo norma ASTM D3039/D3039M-95a.

Para ello se cortaron probetas de las planchas fabricadas utilizando una cortadora con disco de diamante a las medidas establecidas por las normas.

Además se midió la resistividad eléctrica volumétrica en el caso de los materiales fabricados enteramente con nanofibras de carbono, y superficial en los que las nanofibras de carbono se aplicaron en forma de Gel-Coat.



## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4.1 Estudio del material compuesto Resina - CNF

### 4.1.1. Caracterización del material compuesto preparado por agitación mecánica

Una vez preparados los materiales compuestos mediante agitación mecánica se realizó la caracterización mecánica, eléctrica y microestructural de los mismos. En primer lugar se estudiaron las propiedades de los composites obtenidos por proceso de colada en molde abierto y después se caracterizaron los gel-coat preparados.

#### 4.1.1.1 Ensayo de flexión a tres puntos del material compuesto

Se realizó el ensayo de flexión a tres puntos en todo el rango de composiciones preparado (entre 0 y 4% de CNF) y se obtuvieron los resultados reflejados en las Figuras 4.1 y 4.2.

La Figura 4.1 muestra la tensión máxima a flexión de la resina cargada con nanofibras y un blanco de resina sin carga para comparar los resultados.

En la representación se observa que todo el rango de concentraciones se puede dividir en dos zonas: muestras hasta el 1% en peso de carga de nanofibras y muestras con más del 1% en peso de carga de nanofibras.

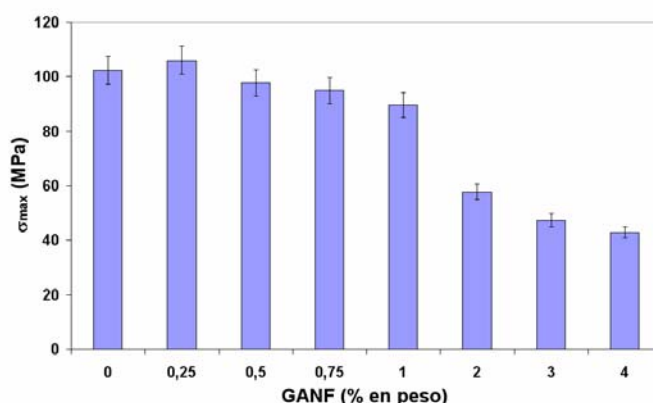
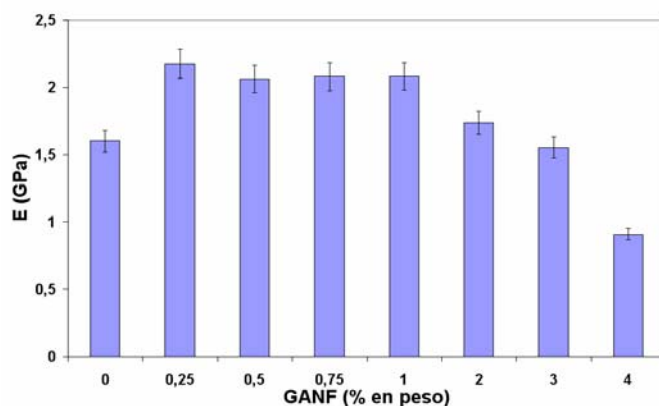


Figura. 4.1. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199+GANF.

Las muestras con un bajo contenido de CNF tienden a mantener el valor de resistencia máxima que presenta la resina sin CNF. Sin embargo, cuando la cantidad de CNF aumenta por encima del 1% en peso, el valor de resistencia máxima a flexión se reduce drásticamente a la mitad del valor original de la resina sin CNF.

La *Figura 4.2* muestra la representación del módulo de elasticidad a flexión frente a la cantidad de nanofibras de carbono que contiene el material compuesto.



*Figura. 4.2. Módulo de elasticidad a flexión del material compuesto Crystic 199+GANF.*

En el caso del módulo de elasticidad a flexión, los valores obtenidos siguen un comportamiento diferente al observado para la tensión máxima. El valor del módulo se reduce gradualmente desde la muestra de composición 0.25% hasta el 4% de nanofibras de carbono, llegando a alcanzar el mismo valor del módulo de elasticidad de la resina sin carga cuando es añadido un 3% de CNF. El material compuesto con un 4% de CNF solo alcanza un módulo de elasticidad equivalente a la mitad del valor presentado por la resina sin carga. La explicación a este comportamiento mecánico, será dada tras el análisis y evaluación microestructural de las superficies de fractura obtenidas tras el ensayo mecánico.

#### ***4.1.1.2 Ensayo de tracción indirecta del material compuesto***

Los resultados de tracción indirecta se muestran en la *Figura 4.3*.

En este caso, los valores obtenidos son muy similares en todo el rango de composiciones. Todas las tensiones máximas se encuentran entre 27 y 34 MPa, y son muy similares a las presentadas por la resina sin CNF, valor que se usa como referencia.

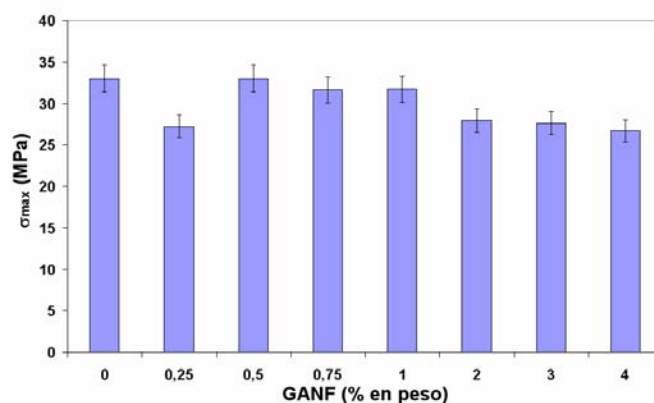


Figura. 4.3. Tensión máxima a tracción del material compuesto Crystic 199+GANF.

#### 4.1.1.3 Ensayo de impacto del material compuesto

En la Figura 4.4 se representa la energía absorbida por la muestra frente al tanto por ciento de carga de nanofibras de carbono, obtenidas mediante el ensayo Charpy.

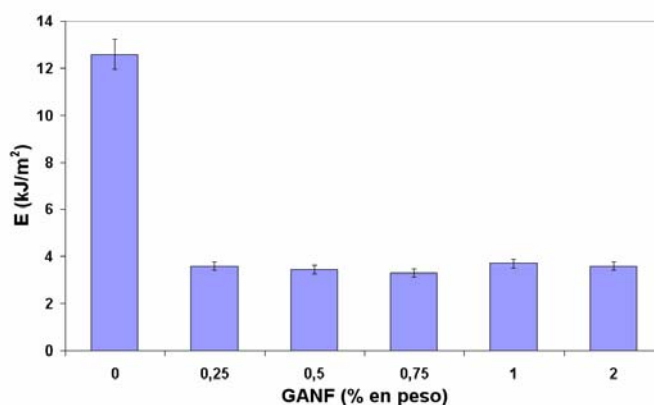


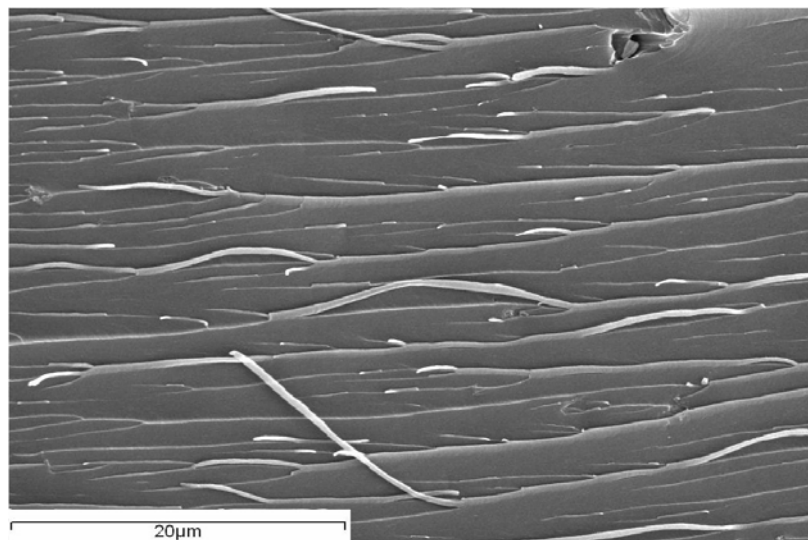
Figura. 4.4. Energía absorbida a impacto para el material compuesto Crystic 199+GANF.

Se puede observar en esta figura que los valores de resistencia a impacto del material compuesto son muy inferiores al valor que presenta la resina sin carga. Esto indica que la adición de las nanofibras de carbono a la matriz de resina supone una reducción de la resistencia al impacto del material compuesto frente a la resina sin carga, asociado a un aumento en la fragilidad de los materiales compuestos resina/CNF, si bien no depende del porcentaje de carga asociada. Esto pudiera ser debido a la presencia de defectos en el material compuesto, generados durante el proceso de fabricación.

#### ***4.1.1.4 Caracterización microestructural del material compuesto: fractura***

Para poder explicar los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos, se llevó a cabo la caracterización microestructural de los materiales mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las superficies de fractura de las piezas, tras el ensayo de tracción indirecta a temperatura ambiente. Las Figuras 4.5 a 4.10 muestran imágenes de superficies de fractura de muestras, con distintas cargas de nanofibras de carbono.

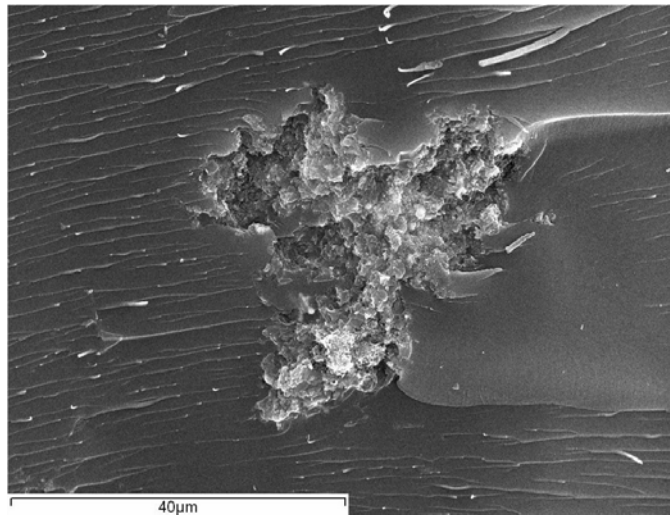
La Figura 4.5 muestra una micrografía de la superficie de fractura de la matriz de resina de poliéster sin carga. En esta imagen se aprecia el tipo de rotura típico de matrices poliméricas, donde se ven las líneas de fractura del polímero y finos hilos de material, producidos por la deformación plástica del material que actuará como matriz en los materiales compuestos fabricados.



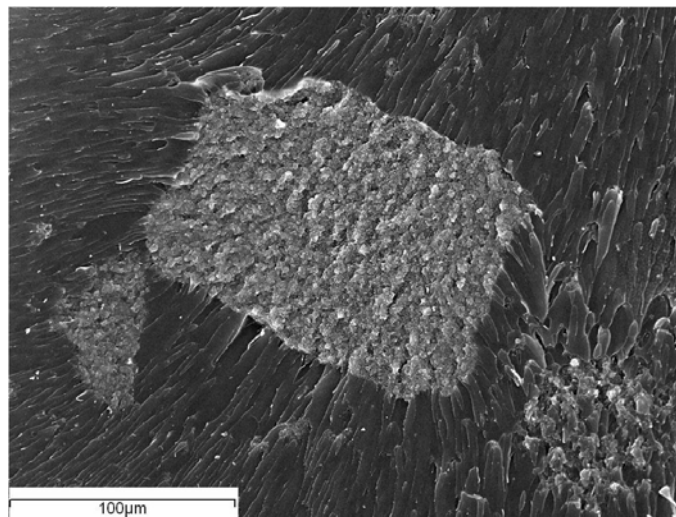
*Figura. 4.5. Superficie de fractura de resina sin refuerzo.*

Las Figuras 4.6 y 4.7 muestran las superficies de fractura de dos materiales compuestos de baja carga de nanofibras (0.5 y 1%, respectivamente). La superficie de fractura es similar a la de la matriz sin refuerzo de nanofibras, pero en estas muestras se observan agrupamientos de nanofibras (clusters), que no han sido mojados por la resina. Estos clusters actúan impidiendo la propagación de las grietas a través de la matriz polimérica. Esta dificultad de propagación es la causa de que los valores de tensión máxima a flexión se mantengan alrededor del que presenta la matriz sin refuerzo. Una mejor dispersión de estas nanofibras hubiera permitido conseguir un aumento de la resistencia mecánica de los materiales compuestos, frente a la resina sin carga.



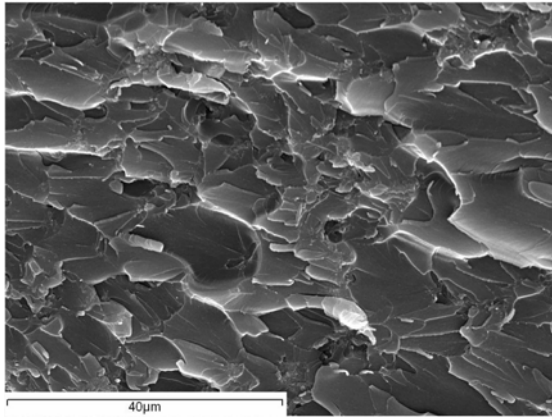


*Figura. 4.6. Superficie de fractura de compuesto con 0.5% en peso de GANF.*

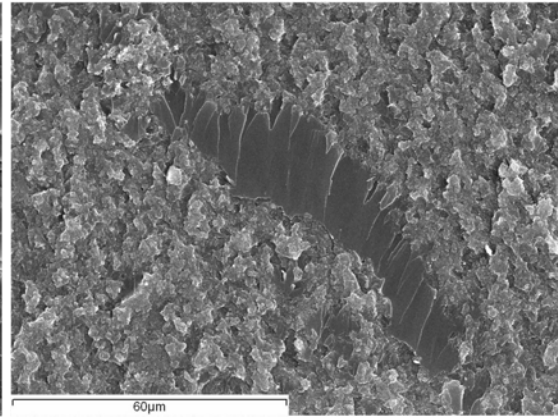


*Figura. 4.7. Cluster de nanofibras en superficie de fractura de material compuesto con 1% en peso de GANF.*

Las superficies de fractura de material compuesto con cargas de nanofibras mayores al 1% en peso (2% en peso, *Figura 4.8*), muestran un aspecto distinto al de los de menor contenido en nanofibras de carbono. En este caso, las superficies de fractura son menos lisas y uniformes. Las nanofibras de carbono están más distribuidas y se aprecian menos aglomeraciones de las mismas. En materiales compuestos con una carga de CNF mayor al 3% se puede apreciar una superficie de fractura de aspecto diferente, donde aparecen pequeñas zonas de resina sin nanofibras, rodeadas de zonas de mezcla de nanofibras y resina, como se puede apreciar en la *Figura 4.9* (material compuesto con un 3% en peso de nanofibras).

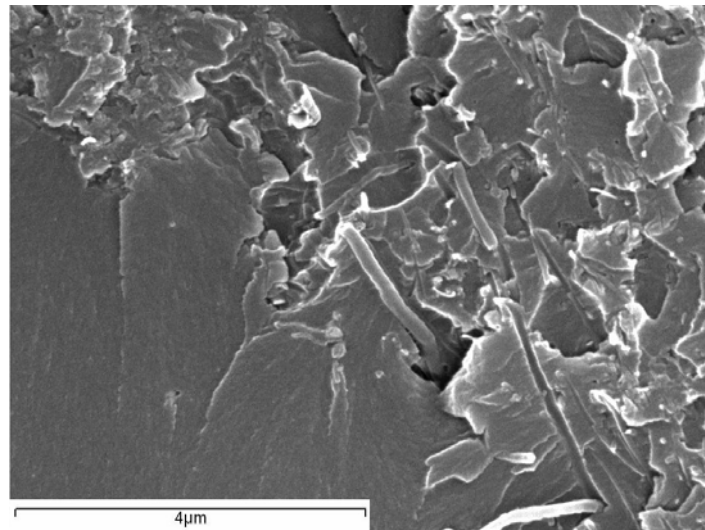


*Figura. 4.8. Superficie de fractura de material compuesto con 2% en peso de GANF.*



*Figura. 4.9. Superficie de fractura de material compuesto con 3% en peso de GANF.*

El alto contenido en nanofibras (2% en peso o mayor) produjo la aparición de marcas de pull-out a lo largo de toda la superficie de la muestra (*Figura 4.10*).



*Figura. 4.10. Marcas de pull-out en material compuesto con un 3% en peso de GANF.*

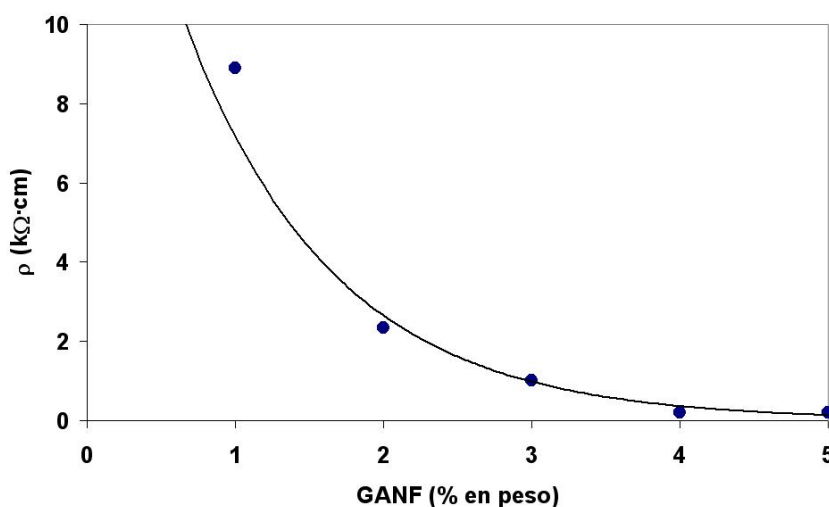
La presencia de marcas de pull-out implica que las nanofibras de carbono y la matriz polimérica no se han unido adecuadamente y, por tanto, las nanofibras no desempeñarán su papel de refuerzo, evitando que la transferencia de carga matriz/refuerzo tenga lugar. Por lo tanto, no se incrementarán los valores de resistencia mecánica de los materiales compuestos, que hubieran ofrecido en el caso de que se hubiera formado una buena interfase matriz/refuerzo. Todas estas diferencias a nivel microscópico, entre las muestras de alto y bajo contenido de nanofibras, explican el diferente comportamiento mecánico del material compuesto según su composición. El acusado descenso de la tensión máxima a flexión al llegar a un 2% en peso de carga de nanofibras, se debe a la

presencia de pull-out a lo largo de las piezas. Esta disminución de propiedad no es tan acusada en el módulo de elasticidad a flexión como en la tensión máxima, debido a que la rigidez ( $\Delta P/\Delta x$ ) es similar para todo el rango de composiciones. Por otro lado, estas diferencias según la composición no parecen afectar a los resultados de tensión máxima a tracción, que son parecidos entre sí, comparados con los obtenidos en los ensayos de flexión a tres puntos.

En cuanto a los resultados del ensayo de resistencia al impacto, la presencia de clusters de nanofibras, así como pull-outs (dependiendo de la composición de la muestra) que pueden facilitar la nucleación de grietas, explican los bajos resultados obtenidos junto con la fragilidad intrínseca de este tipo de matrices poliméricas.

#### **4.1.1.5 Determinación de la resistividad eléctrica del material compuesto**

Por último, se midió la resistividad eléctrica de los materiales compuestos preparados. Con el fin de conocer la tendencia en la variación de resistividad eléctrica, se preparó una muestra adicional respecto a las preparadas para los ensayos mecánicos comentados anteriormente, con un 5% en peso de nanofibras de carbono. En la *Figura 4.11* están representados los valores obtenidos de resistividad frente a carga de nanofibras de carbono GANF.



*Figura. 4.11. Resistividad del material compuesto frente a la carga de GANF.*

En la gráfica se puede apreciar la clara influencia de la carga de nanofibras de carbono en la resistividad. Para valores de GANF inferiores al 1% no se pudieron obtener valores al estar éstos por encima de capacidad de medida del dispositivo (4000 MΩ). Esta drástica reducción de la resistividad sugiere que existen nanofibras de carbono en contacto entre sí a lo largo de toda la muestra, formando caminos de conducción (ya que la matriz es aislante), que aumentan cuantitativamente al aumentar la carga. Estos valores permitirían el uso de este material compuesto en aplicaciones industriales según la *Figura 2.14*, donde se representan las posibles aplicaciones de estos compuestos en función de su resistividad eléctrica.

Por lo tanto, si bien fue observado microestructuralmente un fenómeno de agrupación de CNF en forma de clusters y el mecanismo de disgregación de las nanofibras de carbono en la matriz no fue óptimo, dados los bajos valores de resistencia mecánica asociados a un proceso de mojado resina/CNF insuficiente, se comprueba una tendencia de direccionalidad de las nanofibras en la matriz polimérica.

Este comportamiento tiene como consecuencia la obtención de materiales compuestos conductores con elevado número de aplicaciones industriales, siempre que las propiedades mecánicas exigibles no se encuentren por encima de las obtenidas en este estudio. Por otro lado, los resultados obtenidos aconsejan la búsqueda de otro posible método de dispersión de las nanofibras de carbono en la matriz polimérica, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y posiblemente la conductividad del material compuesto.

#### ***4.1.1.6 Desarrollo y estudio del gel-coat***

Con el fin de que el gel-coat obtenido pudiera ser desarrollado para distintas aplicaciones industriales de forma viable económicamente, fue necesaria una disminución del tiempo de curado. Para ello, se llevó a cabo un estudio del endurecimiento rápido de la resina de poliéster en distintas condiciones térmicas y utilizando diferentes porcentajes de catalizador. Los resultados obtenidos se recogen en la *Tabla 4.1*.

*Tabla 4.1. Condiciones de curado rápido en caliente.*

<b>T<sup>a</sup></b>	<b>Crystic 199+0.8% Cat</b>	<b>Crystic 199+0.5% Cat</b>
<b>70°C</b>	15 min	35 min
<b>80°C</b>	Rotura	25 min
<b>90°C</b>	Rotura	15 min
<b>100°C</b>	Rotura	12 min
<b>120°C</b>	Rotura	Rotura

Las condiciones de curado óptimas se eligieron teniendo en cuenta un equilibrio entre la menor temperatura de trabajo posible, para así minimizar su influencia sobre el sustrato donde va a ser aplicado el gel-coat, y un tiempo de endurecimiento razonablemente corto. De esta forma se comprobó que la mezcla de resina con un 0.8% en peso de catalizador cumplía los requisitos necesarios al endurecer totalmente sin rotura a 70°C y en un tiempo de 15 minutos, condiciones fácilmente alcanzables a escala industrial.

Una vez elegidas las condiciones óptimas de fabricación del gel-coat, se procedió a la aplicación del mismo sobre los dos sustratos seleccionados (aluminio y PVC) para su posterior curado (*Figuras 4.12 y 4.13*). Se prepararon muestras en un rango de composiciones comprendido entre el 0.25 y 3% en peso de nanofibras de carbono.



*Figura 4.12. Aplicación del gel-coat.*



*Figura 4.13. Imagen de una probeta de aluminio recubierto con gel-coat.*

Una vez finalizado el proceso de curado del gel-coat se aplicó pintura de plata sobre la superficie para mejorar el contacto con los electrodos y se realizaron medidas de resistividad superficial a diferentes distancias (80 y 170 mm). Los resultados obtenidos se encuentran reflejados en las *Tabla 4.2*.

*Tabla 4.2. Medidas de resistividad superficial del gel-coat sobre sustrato de aluminio y PVC.*

<b>MΩ/□</b>	<b>GANF/Aluminio</b>		<b>GANF/PVC</b>	
<b>% CNF</b>	<b>80 mm</b>	<b>170 mm</b>	<b>80 mm</b>	<b>170 mm</b>
0.25	-	-	-	-
0.50	0.004	0.014	38.25	30.27
1	0.015	0.507	17.44	28.16
2	0.017	0.006	8.5	7.71
3	0.006	0.006	0.177	0.214

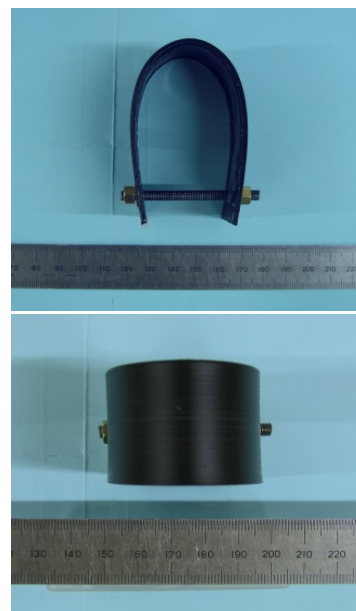
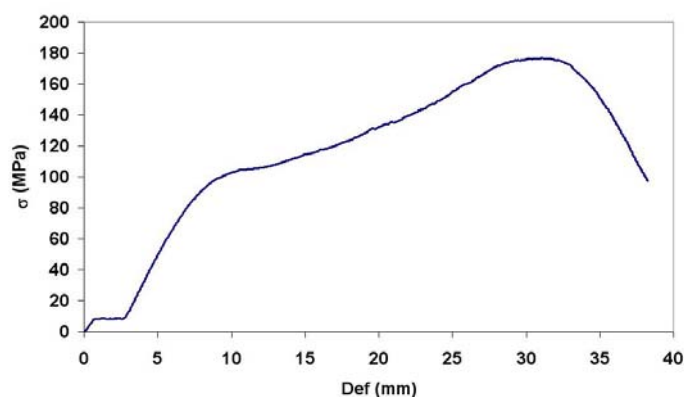
En los recubrimientos de gel-coat sobre sustratos de PVC, al igual que en las probetas de material compuesto ensayadas anteriormente, se observa que la resistividad superficial del gel-coat disminuye según aumenta el porcentaje en peso de la carga de nanofibras de carbono. Esto es debido a que a lo largo de la superficie del recubrimiento, se encuentran en contacto directo nanofibras que generan caminos de conducción. Como consecuencia, añadiendo a la matriz polimérica, no conductora, porcentajes en peso mayor o igual a un 0,5 se obtiene un gel-coat conductor.

Los resultados obtenidos tomando como sustrato aluminio, dan lugar a ciertas anomalías. La explicación se encuentra en que el sustrato de aluminio es conductor por sí mismo, lo que puede generar valores anormalmente bajos al realizar las medidas de resistividad ya que los dos electrodos de medida se ponen en contacto entre sí a través del aluminio.

Finalmente, se llevaron a cabo pruebas de adhesión por plegado a todas las muestras preparadas, tanto de gel-coat como de las pinturas comerciales elegidas, para todo el rango de porcentaje en peso de carga estudiado. El plegado se realizó en una máquina de flexión hasta conseguir un plegado de 180°.

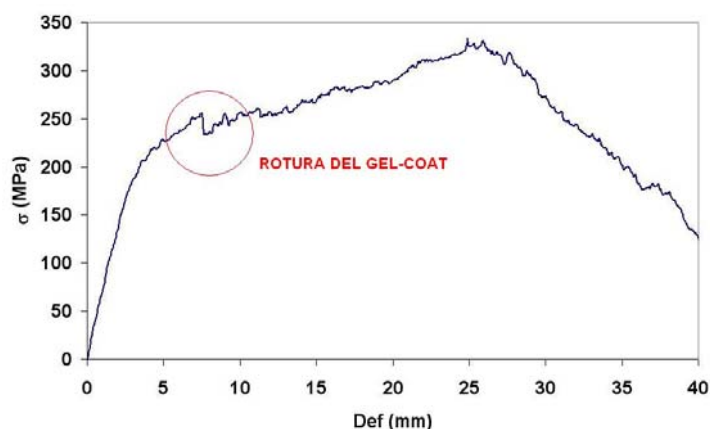
El resultado obtenido evidenció una gran integridad de los recubrimientos sobre todos los sustratos, ya que únicamente se produjo la rotura de la muestra de gel-coat con

0,25% de nanofibras de carbono sobre aluminio. Todos los demás recubrimientos soportaron el plegado sin que aparecieran agrietamientos o despegues. En la *Figura 4.14* se muestran una curva tensión-deformación de uno de los ensayos de plegado, así como dos imágenes del acabado final del recubrimiento, tras el ensayo de plegado.



*Figura 4.14. Curva tensión-deformación de un ensayo de plegado e imágenes de un recubrimiento de gel-coat sobre un sustrato de PVC.*

En la *Figura 4.15* se muestra la curva tensión-deformación del gel-coat que no superó el ensayo de flexión y una imagen del acabado.



*Figura 4.15. Curva tensión-deformación del gel-coat con 0,25% de GANF sobre aluminio y una imagen de la probeta tras el ensayo.*

## 4.1.2. Caracterización del material compuesto obtenido por molturación con el equipo Torusmill

### 4.1.2.1. Ensayo de flexión a tres puntos

Los valores obtenidos tanto de tensión máxima a flexión como del módulo de elasticidad a flexión del material compuesto, para los distintos tiempos de molturación según la composición, se muestran en las siguientes figuras.

En el caso de la tensión máxima a flexión, los datos obtenidos fueron los mostrados en las Figuras 4.16 a 4.20.

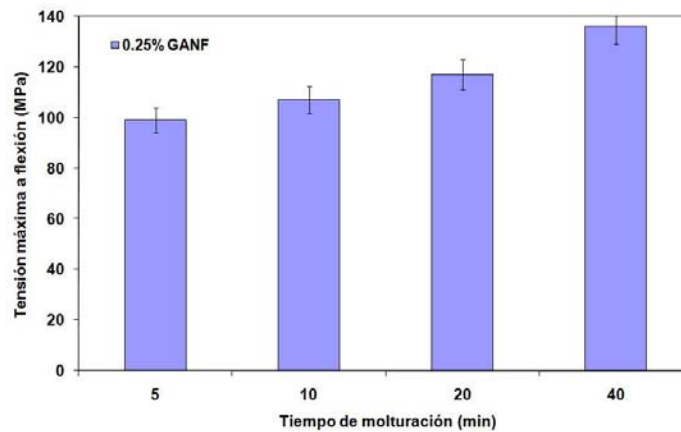


Figura 4.16. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199+0.25% GANF.

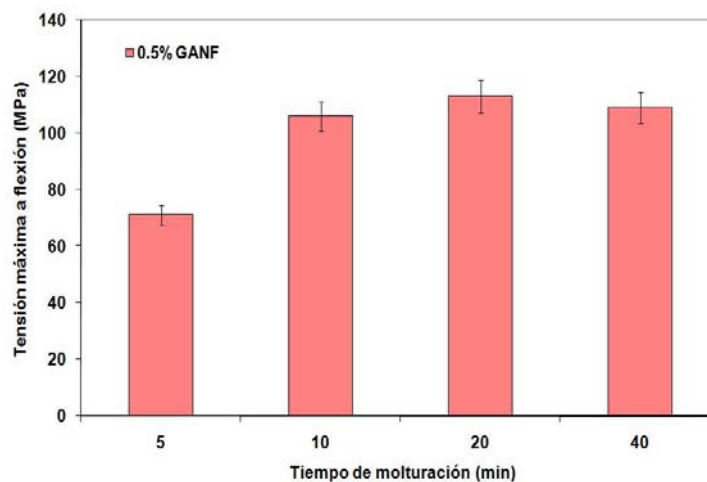


Figura 4.17. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199+0.5% GANF.



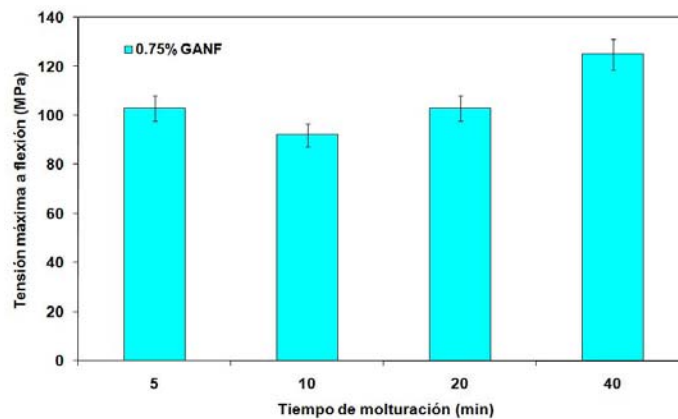


Figura 4.18. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199+0.75% GANF.

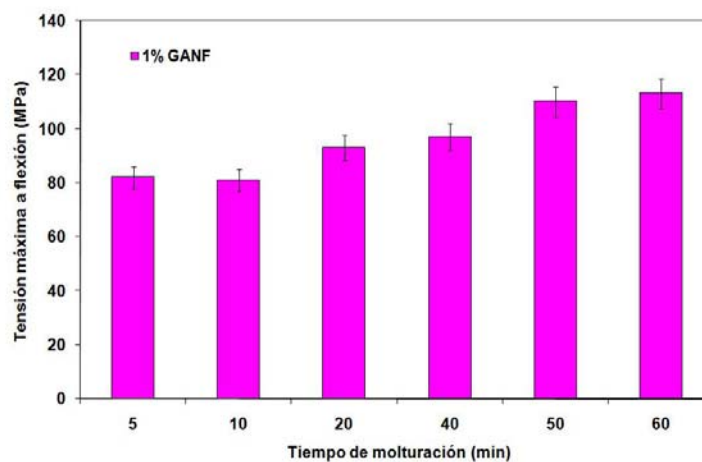


Figura 4.19. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199+1% GANF.

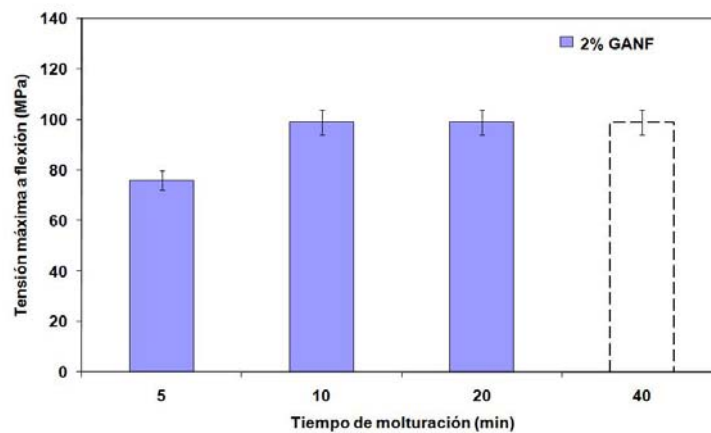


Figura 4.20. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199+2% GANF.

Según se aprecia en las gráficas, a medida que aumenta el tiempo de molturación, aumenta el valor de tensión máxima a flexión. Esto se debe, a que al aumentar el tiempo de molturación disminuye potencialmente la cantidad de aglomerados de CNF. De la misma forma, también disminuye el tamaño de las nanofibras de carbono, por lo que la

dispersión de las mismas será mayor en la matriz polimérica. Esta mayor dispersión mejorará su capacidad de refuerzo y por tanto la resistencia del material. En el caso de composición del 2% en peso de GANF se ha estimado el valor de la tensión máxima a flexión correspondiente a un tiempo de 40 minutos, ya que no se pudo realizar. La viscosidad de la mezcla con esa cantidad de CNF producía que, por rozamiento, la temperatura durante la molturación se elevara demasiado y producía la degradación de la resina.

En el caso del módulo de elasticidad a flexión, los resultados obtenidos se muestran en las figuras 4.21 a 4.25.

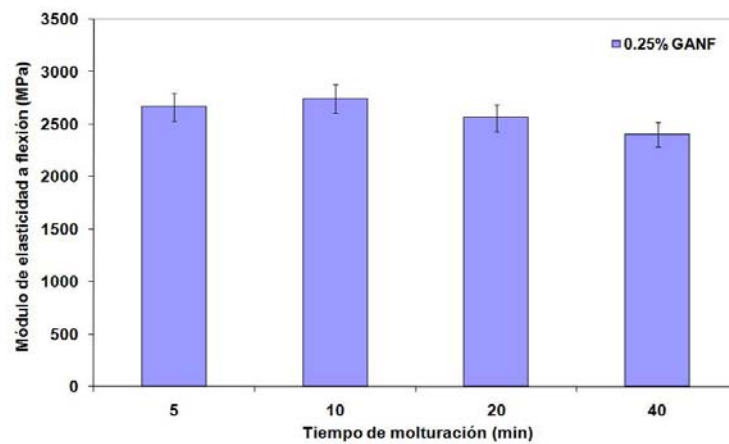


Figura 4.21. Módulo de elasticidad a flexión del material compuesto Crystic 199+0.25% GANF.

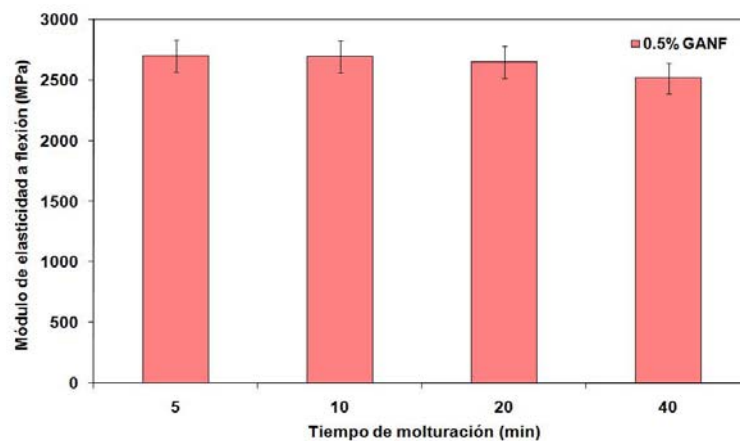


Figura 4.22. Módulo de elasticidad a flexión del material compuesto Crystic 199+0.5% GANF.

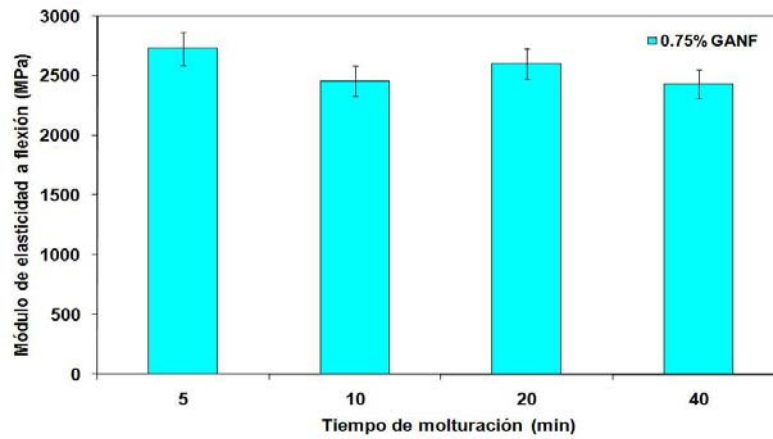


Figura 4.23. Módulo de elasticidad a flexión del material compuesto Crystic 199+0.75% GANF.

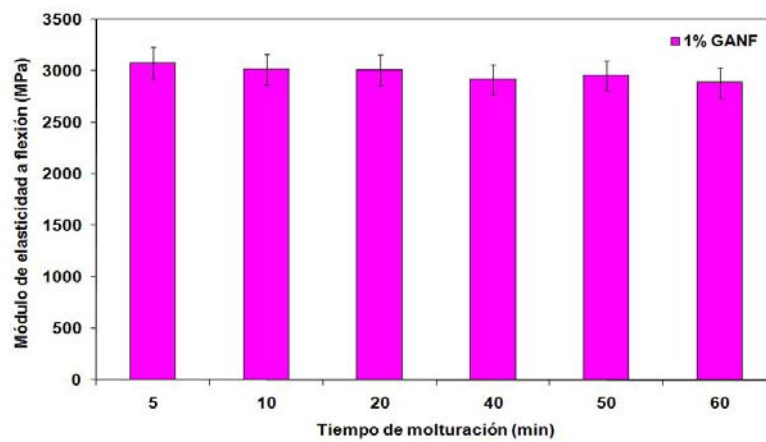


Figura 4.24. Módulo de elasticidad a flexión del material compuesto Crystic 199+1% GANF.

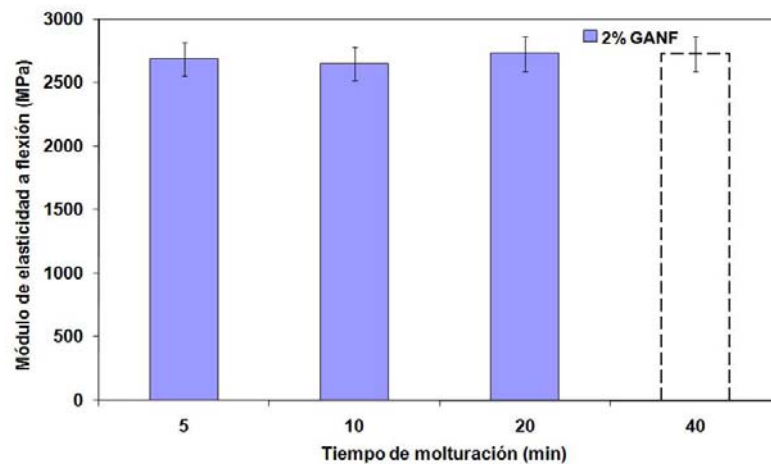


Figura 4.25. Módulo de elasticidad a flexión del material compuesto Crystic 199+2% GANF.

Según se observa en las gráficas anteriores, los valores del módulo de elasticidad a flexión en función del tiempo de molturación se mantienen prácticamente constantes en

todas las composiciones, lo que implica que este método de preparación no influye de manera considerable en esta propiedad mecánica.

#### 4.1.2.2. Ensayo de impacto

Los valores obtenidos de energía absorbida por la muestra frente al tiempo de molturación en minutos para los distintos contenidos en GANF se muestran en las Figuras 4.26 a 4.30.

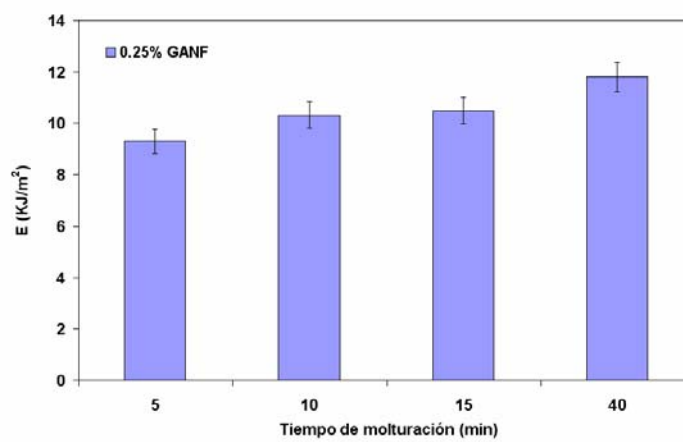


Figura 4.26. Energía absorbida a impacto para el material compuesto Crystic 199+0.25% GANF.

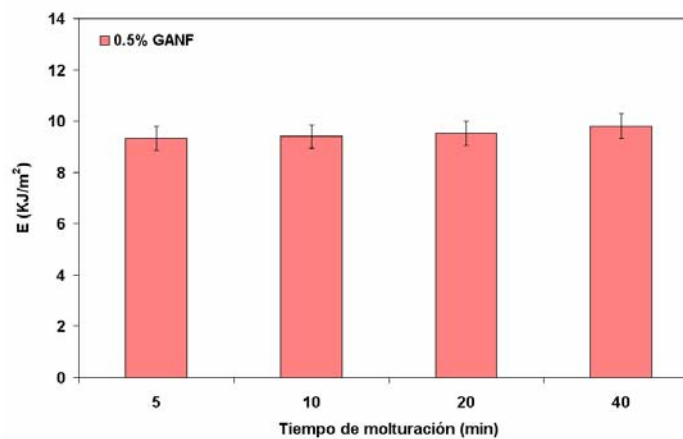


Figura 4.27. Energía absorbida a impacto para el material compuesto Crystic 199+0.5% GANF.

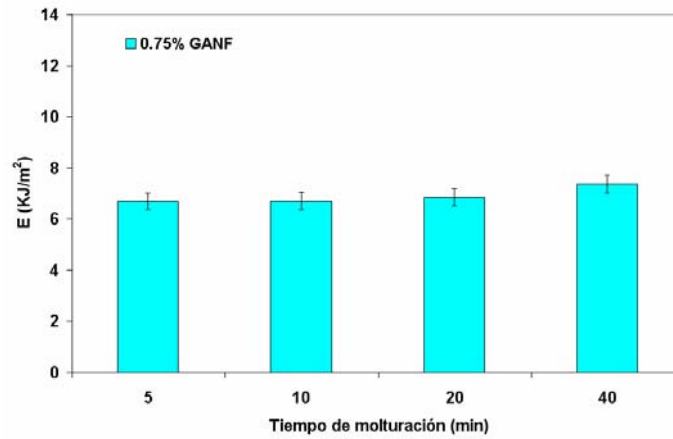


Figura 4.28. Energía absorbida a impacto para el material compuesto Crystic 199+0.75% GANF.

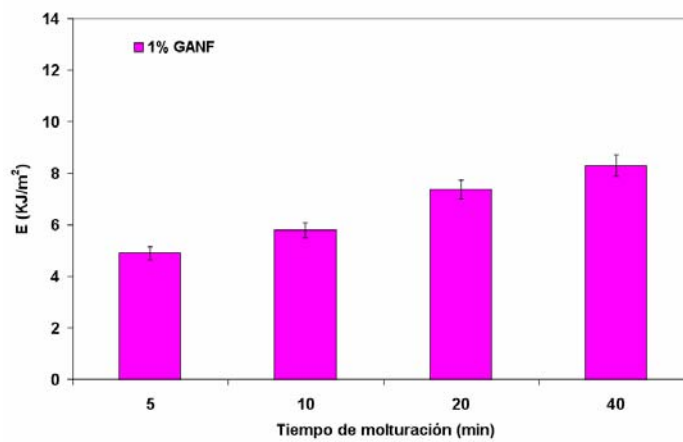


Figura 4.29. Energía absorbida a impacto para el material compuesto Crystic 199+1% GANF.

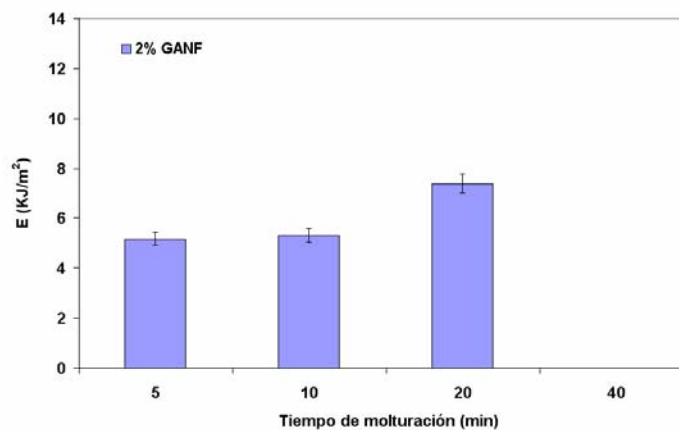


Figura 4.30. Energía absorbida a impacto para el material compuesto Crystic 199+2% GANF.

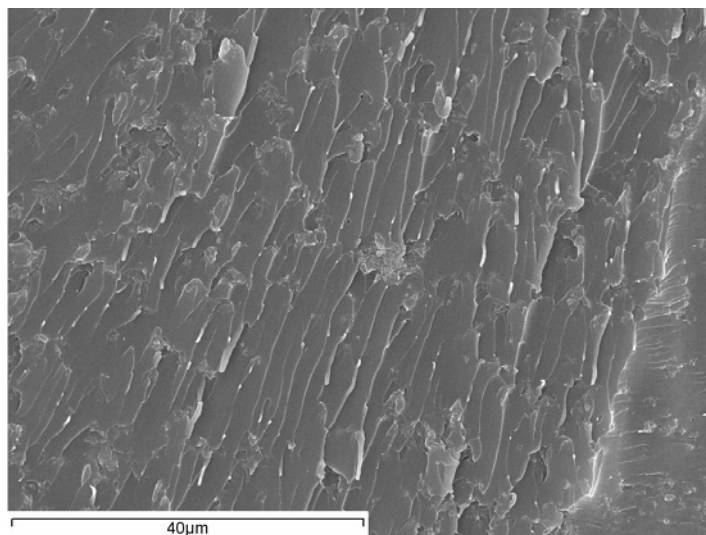
Según se observa en las figuras anteriores, a medida que aumenta el tiempo de molturación aumenta la energía absorbida por la muestra independientemente del contenido en nanofibras de carbono, es decir, el material se vuelve más tenaz debido a que al aumentar el tiempo de molturación, mejora la dispersión de la carga aumentando

así su capacidad de absorber la energía del impacto. Estos valores implican un gran aumento respecto a los valores obtenidos mediante la agitación mecánica, observándose sobre todo a bajos contenidos en GANF, que la energía absorbida en el impacto llega a ser el doble.

#### ***4.1.2.3. Caracterización microestructural del material compuesto: fractura.***

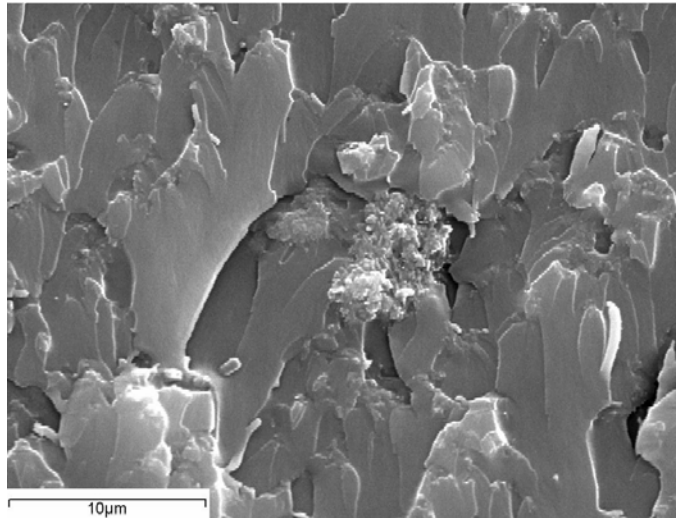
Para poder explicar los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos, se llevó a cabo la caracterización microestructural de los materiales mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las superficies de fractura de las piezas ensayadas con una carga de 1% en peso de nanofibras de carbono a distintos tiempos de molturación.

La *Figura 4.31* muestra una imagen de la muestra molturada durante 5 minutos. En ella se puede apreciar la presencia de pequeños aglomerados de nanofibras de carbono. El tamaño de estos aglomerados es bastante menor que los vistos en las muestras obtenidas por agitación mecánica, lo que explicaría la mejora de las propiedades mecánicas tras la molturación.

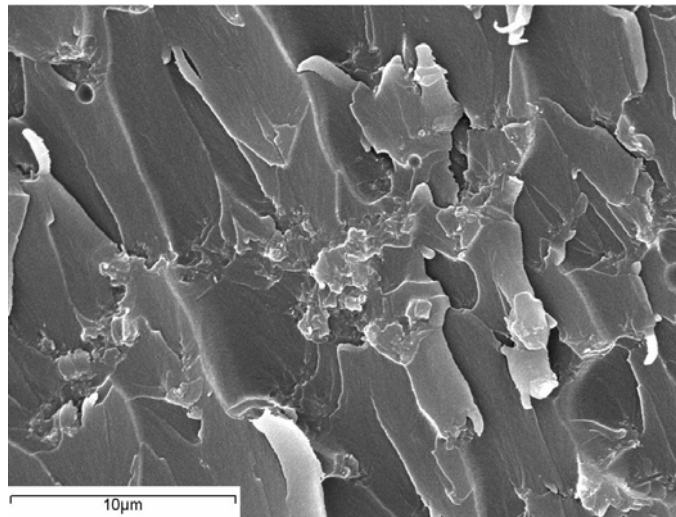


*Figura. 4.31. Superficie de fractura del material compuesto con 1% en peso de GANF obtenido tras 5 min. de molturación.*

Cuando la molturación alcanza los 10 y 20 minutos (*Figuras 4.32 y 4.33*) se aprecia un aspecto general de la superficie de fractura similar a la muestra de 5 minutos. En estos casos los aglomerados de GANF disminuyen de tamaño al aumentar el tiempo de molturación.

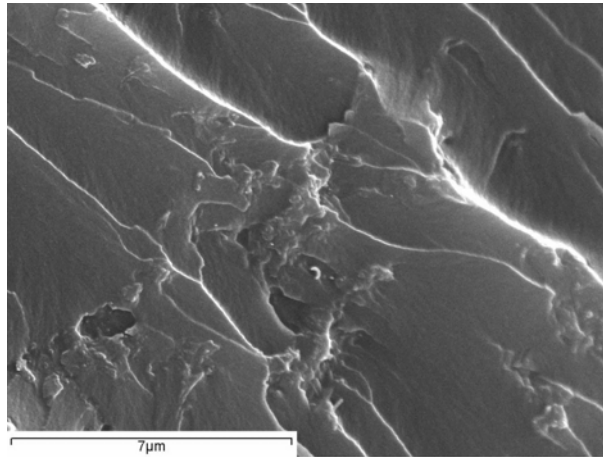


*Figura. 4.32. Superficie de fractura del material compuesto con 1% en peso de GANF obtenido tras 10 min. de molturación.*

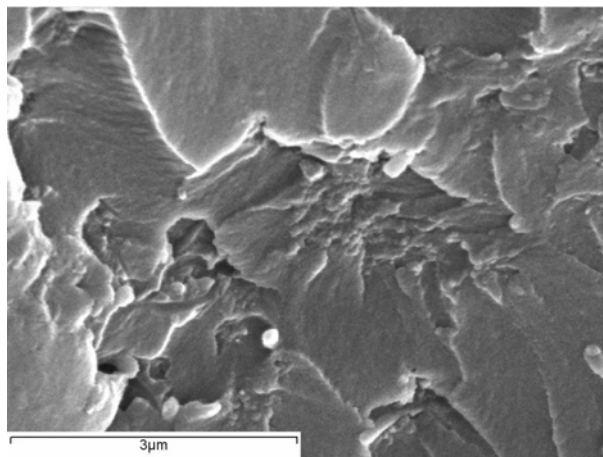


*Figura. 4.33. Superficie de fractura del material compuesto con 1% en peso de GANF obtenido tras 20 min. de molturación.*

Siguiendo la misma tendencia, las imágenes de las superficies de fractura de las muestras molturadas durante 40 (Figura 4.34) y 60 minutos (Figura 4.35) muestran aglomerados cada vez más pequeños. Este hecho de nuevo confirma que los valores obtenidos en los ensayos mecánicos aumentan con el tiempo de molturación al existir una mejor dispersión del refuerzo en la matriz



*Figura. 4.34. Superficie de fractura del material compuesto con 1% en peso de GANF obtenido tras 40 min. de molturación.*



*Figura. 4.35. Superficie de fractura del material compuesto con 1% en peso de GANF obtenido tras 20 min. de molturación.*

#### ***4.1.2.4. Determinación de la resistividad eléctrica del material compuesto***

Finalmente se procedió a medir la resistividad eléctrica de los materiales compuestos preparados para las distintas composiciones y distintos tiempos de molturación. Los resultados obtenidos se muestran en la *Figura 4.36*.

Si se observa la variación de la resistividad eléctrica en función del tiempo de molturación, se aprecia claramente que la resistividad eléctrica aumenta al aumentar éste. Este hecho se debe a que en el proceso de molturación, la longitud de las CNF disminuye. Por lo tanto, los caminos de conducción formados por las nanofibras a través de la matriz polimérica se ven reducidos, disminuyendo así la conductividad del



material compuesto. Es decir, para una misma concentración de GANF, un mayor tiempo de molturación, produce una mayor resistividad eléctrica en el material compuesto.

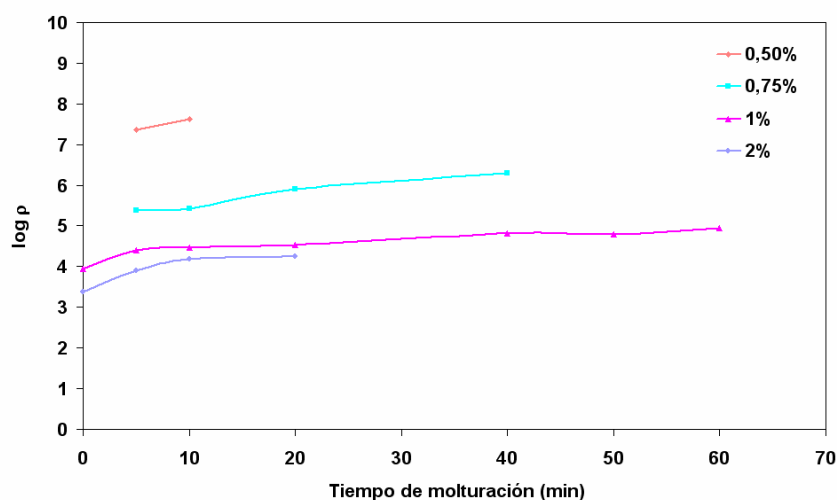


Figura 4.36. Resistividad eléctrica del material compuesto en función del tiempo de molturación para las distintas composiciones.

Para composiciones en nanofibras inferiores a 0.5% de GANF y para tiempos de molturación superiores a 10 minutos para el caso de un 0.5%, no se pudieron obtener valores de resistividad al estar éstos por encima de la capacidad de medida del dispositivo ( $4000 \text{ M}\Omega$ ). Según se observa en la representación, a medida que aumenta el contenido en nanofibras de carbono, la resistividad disminuye y el material se hace mejor conductor. Se comprueba que la composición de GANF tiene el mismo efecto que en el caso de la agitación mecánica. La mayor cantidad de CNF presente en la matriz produce un aumento en el número de caminos de conducción al entrar en contacto entre sí.

Estos resultados llevan a pensar en la necesidad de un compromiso a la hora de establecer los parámetros de fabricación, dependiendo de la aplicación a la que se vaya a destinar el material compuesto. Es decir, los procesos de molturación favorecerán un aumento de las propiedades mecánicas, ya que evitarían enmarañamientos de las CNF, por lo que estaría garantizado un mejor grado de dispersión de éstos en la matriz polimérica. Sin embargo, estos procesos de molturación también generarían una rotura de las CNF que disminuiría la longitud de las mismas, y desde el punto de vista de conducción eléctrica, aumentaría de manera importante la resistividad eléctrica de los materiales compuestos fabricados.

## 4.2. Estudio del material compuesto Resina-CNF-Fibra de vidrio obtenido en molde abierto

### 4.2.1 Caracterización del material compuesto con fibra de vidrio en polvo

#### 4.2.1.1. Ensayo de flexión a tres puntos

Se realizó el ensayo de flexión a tres puntos en todo el rango de composiciones preparado, entre 0 y 2% de nanofibras de carbono y entre 0 y 40% de fibra de vidrio en polvo (FVP), y se obtuvieron los resultados reflejados en las Figuras 4.37 a 4.39, donde se representa la tensión máxima a flexión de la resina, cargada con los distintos porcentajes de FVP para cada porcentaje de CNF y un blanco de resina sin carga de fibra de vidrio para comparar los resultados.

En la Figura 4.37 se representan los valores obtenidos en el ensayo de flexión de resina sin carga de nanofibras de carbono, para diferentes porcentajes de FVP. Observamos un ligero aumento de la resistencia del material compuesto a flexión, a medida que aumenta el porcentaje de FVP, aunque todas las muestras tienen un valor inferior al de la resina sin carga.

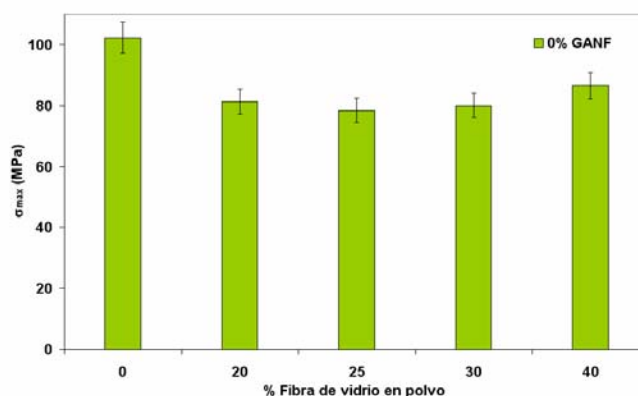


Figura 4.37. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199 + FVP + 0% GANF.

Para un 1% GANF, los valores de resistencia a flexión son menores que en las muestras con un 0% de GANF (Figura 4.38), pero existe un incremento de las propiedades a flexión a medida que aumenta el porcentaje de FVP para el mismo valor de CNF, siendo el valor más alto de la tensión, el que corresponde al porcentaje más alto de refuerzo incorporado. Este incremento es más evidente que en el caso del 0% de GANF (Figura 4.37), lo que hace pensar que la introducción de nanofibras de carbono en las condiciones de fabricación no genera una interfase resina/CNF lo suficientemente

buena, como para que se produzca una transferencia de carga efectiva durante el ensayo mecánico.

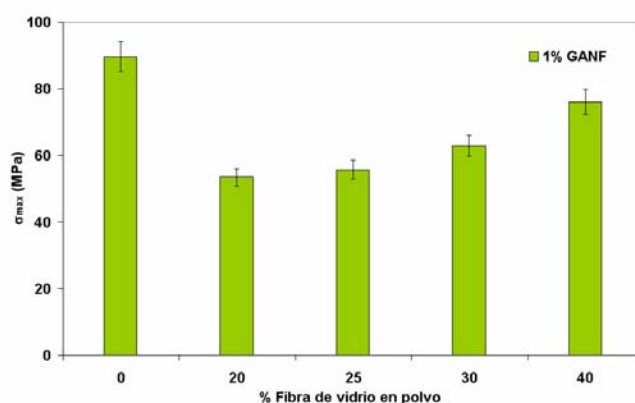


Figura 4.38. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199 + FVP + 1% GANF.

Para un 2% de carga de nanofibras de carbono (Figura 4.39) se observa el mismo comportamiento que en las gráficas anteriores, sólo que en este caso, hay un valor que se corresponde con el 25% de FVP cargado con un 2% de CNF, que se separa de la tendencia observada, ya que presenta el valor más alto, incluso que el blanco de resina con el 2% CNF. Esto es debido, a que como se ha realizado un mezclado mecánico, en este caso se ha obtenido un material con menor número de poros. Esto nos hace pensar que se puede conseguir una mayor dispersión, obteniendo así valores similares a éste para el resto de las muestras ensayadas, siempre y cuando se optimice el grado de dispersión de refuerzo en la matriz.

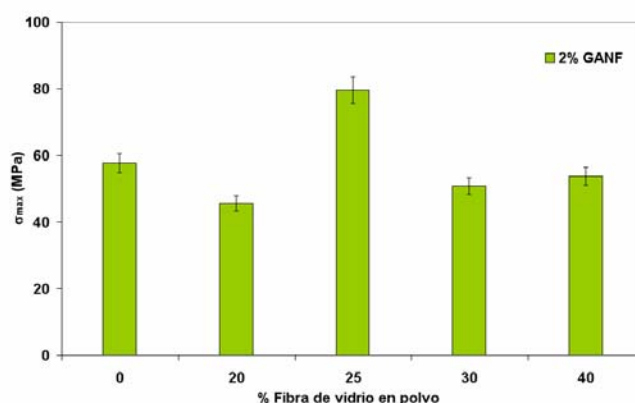


Figura 4.39. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199 + FVP + 2% GANF.

Por lo tanto, los valores de resistencia máxima a flexión van disminuyendo a medida que aumenta el porcentaje de CNF del 0 al 2%, para todos los porcentajes de FVP utilizados. Esto se observa mejor en la Figura 4.40, donde se representa la tensión

máxima a flexión frente al porcentaje de CNF, para los distintos porcentajes de FVP, excepto para el 25% FVP + 2% GANF, ya comentado.

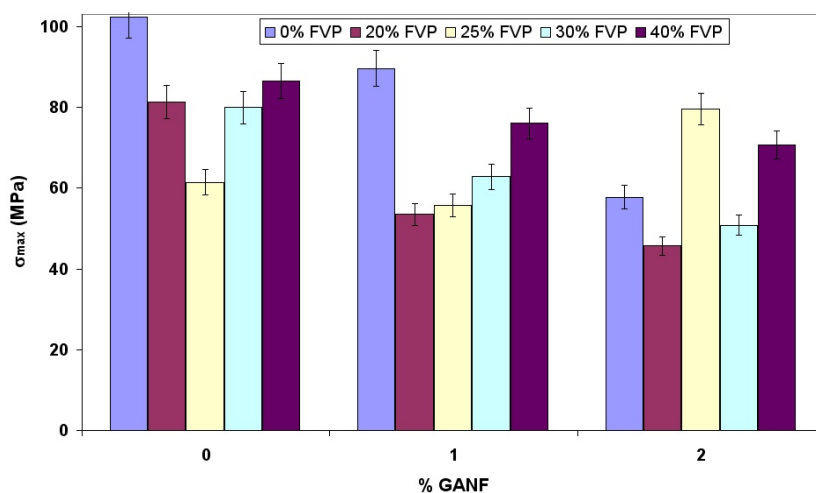


Figura 4.40. Resumen de las propiedades de  $\sigma_{\text{máx}}$  a flexión para todas las composiciones.

#### 4.2.1.2. Ensayo de tracción indirecta

Todos los resultados de tensión máxima a tracción indirecta obtenidos frente al porcentaje de FVP para los distintos porcentajes de GANF, se muestran en las Figuras 4.41 a 4.43.

Evaluando este parámetro no se aprecian diferencias sustanciales al añadir, tanto fibra de vidrio en polvo como nanofibras de carbono. Sólo en el caso de utilizar un 2% en CNF se observa un ligero aumento que no se ha considerado porque entra dentro del margen de error de medida.

Sin embargo, las propiedades mecánicas de las mezclas con FVP se ven mejoradas con respecto a los valores de sus blancos, es decir, de la mezcla de resina/CNF sin FVP, sobre todo a valores altos de FVP entorno al 30 y 40% (exceptuando al 2% GANF donde los datos de menor porcentaje de FVP son los más altos), por lo que cabe destacar el bajo grado de mojabilidad de las CNF con la resina Crystic 199, cosa que no ocurre con la presencia de FVP. Este hecho, indicaría a priori, que la introducción simultánea de FVP y CNF va a mejorar el grado de mojado entre el refuerzo y la matriz de los materiales compuestos fabricados.

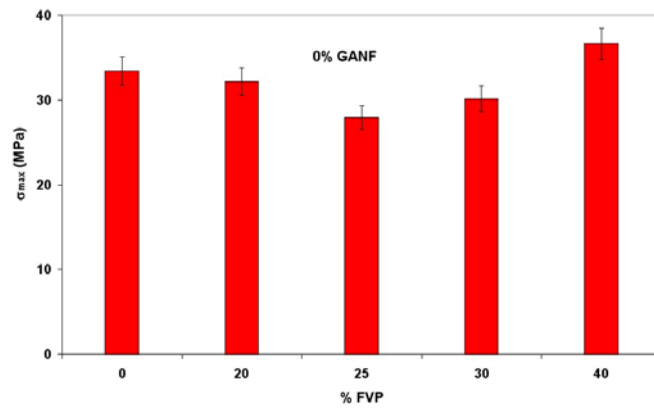


Figura 4.41. Tensión máxima a tracción del material compuesto Crystic 199 + FVP + 0% GANF.

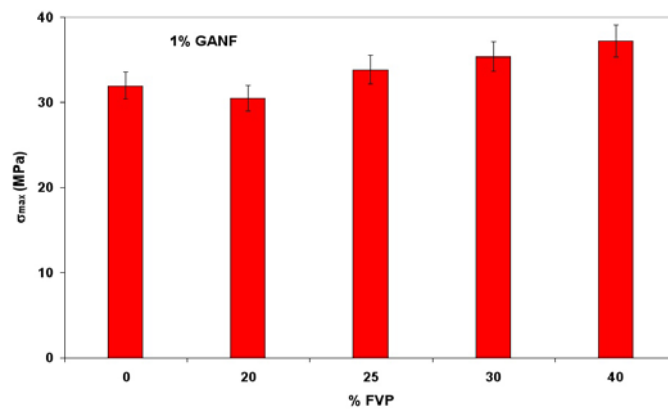


Figura 4.42. Tensión máxima a tracción del material compuesto Crystic 199 + FVP + 1% GANF.

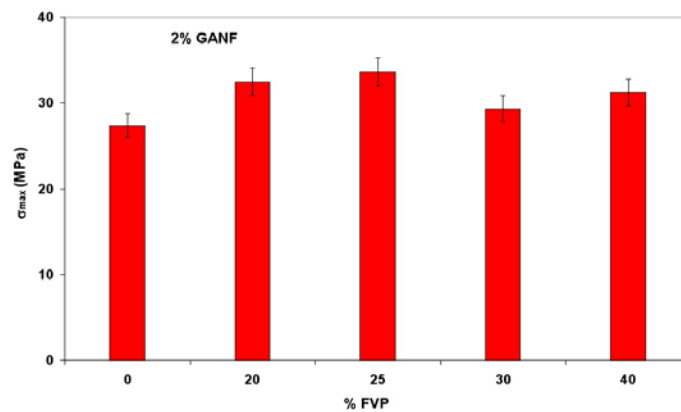


Figura 4.43. Tensión máxima a tracción del material compuesto Crystic 199 + FVP + 2% GANF.

#### 4.2.1.3. Ensayo de impacto

Para este tipo de ensayo, todas las muestras, tanto las FVP como las de FVC (tratadas más adelante), dieron valores que se encontraban por debajo del límite de medida del equipo.

#### 4.2.1.4. Caracterización microestructural del material compuesto: fractura

Para poder explicar los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos, se llevó a cabo un estudio de las superficies de fractura de las piezas, tras el ensayo de tracción indirecta a temperatura ambiente mediante SEM. Las Figuras 4.44 a 4.47 muestran imágenes de superficies de fractura de muestras con distintas cargas de nanofibras de carbono y de FVP tras el ensayo mecánico.

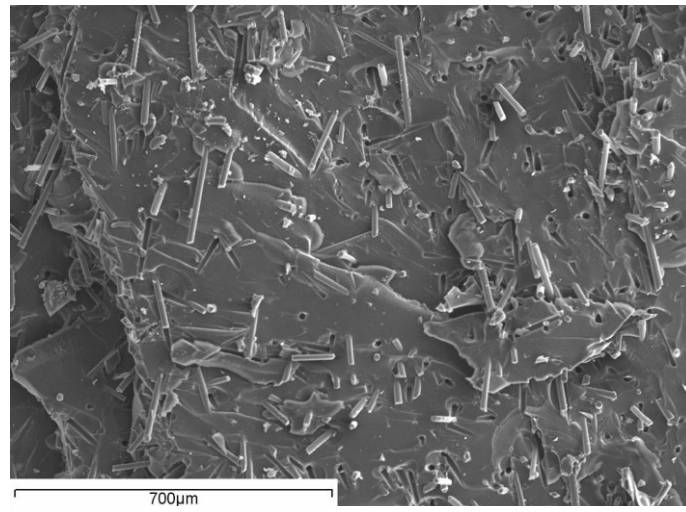
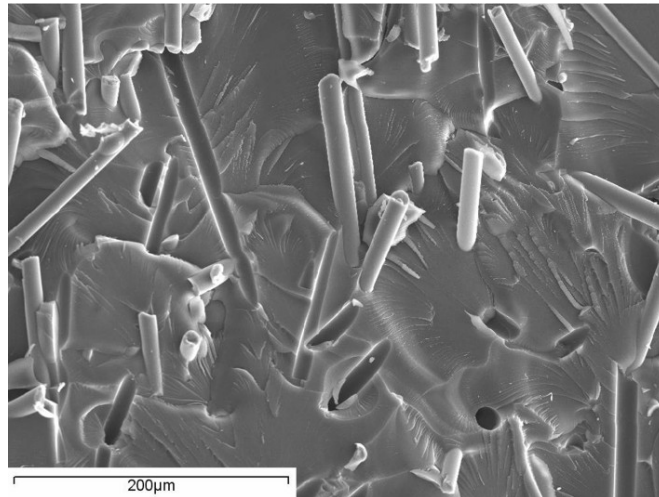


Figura 4.44. Crystic 199+0%GANF+25%FVP.

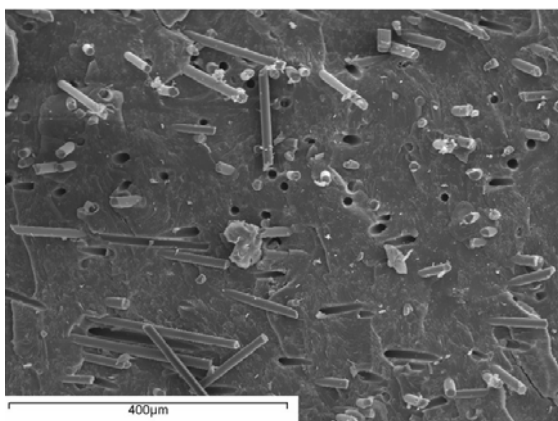
En la Figura 4.44 se observa la superficie de fractura de la resina reforzada con un 25% en peso de fibra de vidrio en polvo sin GANF. Claramente se observa la presencia de fibras de vidrio, así como los huecos que dejan otras fibras al romperse, mostrando una buena dispersión de la FVP, a lo largo de toda la superficie.

A mayores aumentos (Figura 4.45), se observa el tipo de rotura frágil del material compuesto, así como las líneas de transmisión de carga de la fractura, que indica que ha existido una cierta deformación plástica en la matriz polimérica, y observando las fibras de vidrio con más detalle, se comprueba la rotura que han sufrido, lo que indica una transferencia de carga efectiva.

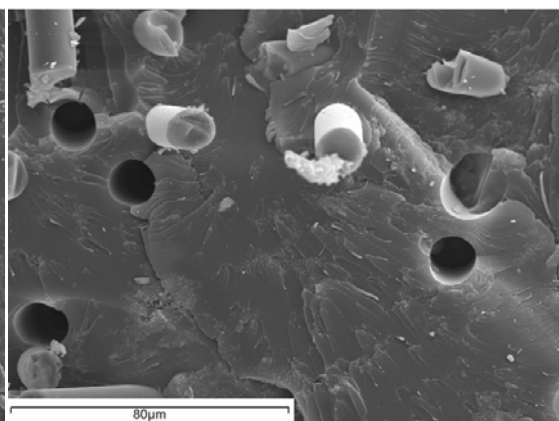


*Figura 4.45. Detalle de Crystic 199+0%GANF+25%FVP.*

La *Figura 4.46* muestra la superficie de fractura a tracción indirecta de una muestra con un 2% de carga de nanofibras de carbono y un 20% de FVP. En ella se puede observar aglomerados o cluster de CNF de pequeño tamaño. La distribución de la FVP es heterogénea y se aprecia que la rotura se ha producido alrededor de la FVP, es decir, por la interfase polímero/fibra. Se puede decir por lo tanto, que se producen aglomerados como los que se encontraban en el material compuesto sin fibra de vidrio. A mayores aumentos se ven claramente estos detalles indicados (*Figura 4.47*). En algunos casos pueden observarse los huecos que han dejado las fibras al romperse y separarse en dos partes (pull-out).



*Figura 4.46. Crystic 199+2%GANF+20%FVP.*



*Figura 4.47. Crystic 199+2%GANF+20%FVP a mayores aumentos.*

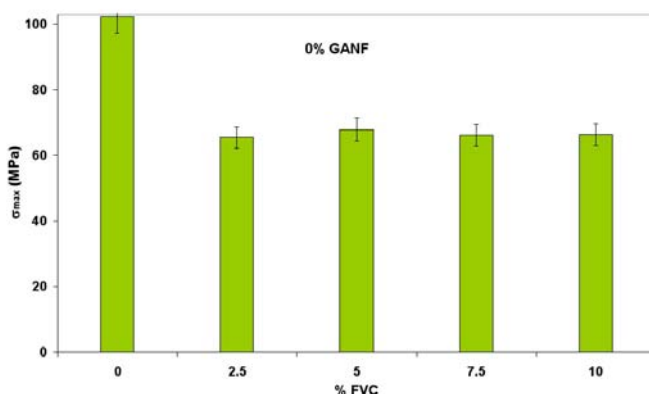
#### 4.2.2 Caracterización del material compuesto con fibra de vidrio corta

La evaluación mecánica del material compuesto con fibra de vidrio corta (FVC), fue llevada a cabo sólo mediante ensayos de flexión a tres puntos. No se realizaron probetas para el ensayo de tracción indirecta debido a la imposibilidad fabricar las probetas cilíndricas en los moldes de tracción indirecta sin aplicar una presión considerable.

##### 4.2.2.1. Ensayo de flexión a tres puntos

Se realizó el ensayo de flexión a tres puntos a todo el rango de composiciones preparado entre el 0 y el 4% de CNF y entre el 0 y el 10% de FVC, y los resultados están reflejados en las gráficas de las *Figuras 4.48 a 4.51*. En ellas se muestran los valores de la tensión máxima a flexión de las distintas muestras de material compuesto ensayadas.

Empezando el análisis con los blancos, en la *Figura 4.48* se observa que al no existir carga de nanofibras de carbono, el porcentaje de FVC no influye en las propiedades mecánicas a flexión, porque todos los valores del 2,5 al 10% de FVC oscilan en el mismo rango, estando todos un 40% por debajo del valor de la resina sin ningún tipo de carga. Esto induce a pensar que no se forma correctamente la interfase, es decir, no existe un contacto bueno entre refuerzo y matriz.



*Figura 4.48. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199 + FVC + 0% GANF.*

Para un 1 y un 2% de GANF respectivamente, se observa como al introducir carga de nanofibras de carbono éstas producen un refuerzo a la matriz de resina/FVC (*Figuras 4.49 y 4.50*). En ambas gráficas, si se comparan los valores con los de la *Figura 4.48*, se distingue que para el 2,5 y el 5% de FVC se obtienen mejores



propiedades mecánicas, disminuyendo en ambos casos para el 7,5 y 10% de FVC. Esto explica que las condiciones ideales son mezclas del 2,5 y 5% de FVC con un 1% CNF, ya que al 2% CNF se obtienen las mismas propiedades pero económicamente es menos viable, debido a que se introduce más GANF, que es el componente más caro del material compuesto fabricado.

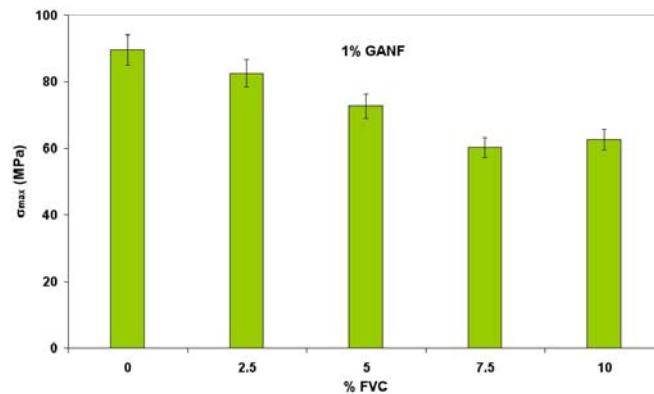


Figura 4.49. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199 + FVC + 1% GANF.

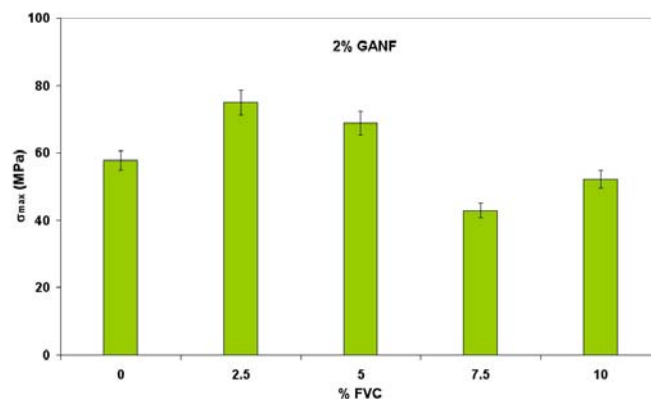
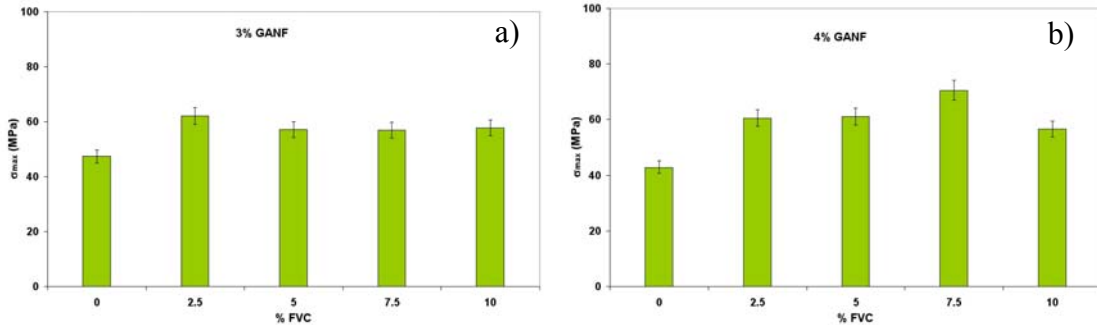


Figura 4.50. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199 + FVC + 2% GANF.

Estos valores bajos obtenidos en el caso del 7,5 y 10% de FVC, nos indica que estos porcentajes son demasiado elevados, si bien tienen un alto grado de mojado con la resina, por lo que la matriz que queda libre para mojar las CNF (con peor grado de mojado) es tan baja que dificulta su dispersión. Por tanto, sólo queda la opción de que éstas formen cluster o aglomerados de CNF que no son mojados por la matriz, excepto en el exterior de los mismos.

Para los dos últimos porcentajes de GANF estudiados, al 3 y 4%, ya no se tiene un efecto reforzante considerable de las CNF. Por este motivo y por razones económicas,

se concluye que no es necesario más de un 1 o 2% de CNF para reforzar el material. Los valores de tensión máxima a flexión para estos porcentajes del 3 y 4% de CNF se recogen en la *Figura 4.51*.

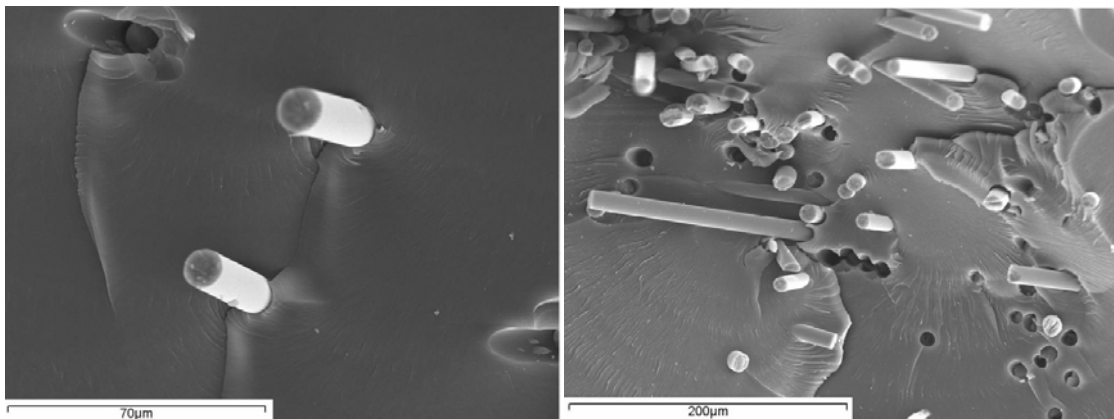


*Figura 4.51. Tensión máxima a flexión del material compuesto Crystic 199 + FVC + GANF en (a) 3% y (b) 4%.*

#### **4.2.2.2 Caracterización microestructural del material compuesto: fractura**

Para poder explicar lo comentado en las propiedades mecánicas para la FVC, se estudian por SEM las superficies de fractura de dichas muestras (*Figura 4.52 a 4.56*).

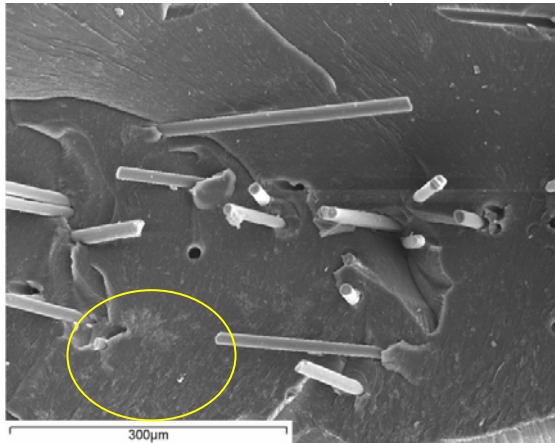
Lo observado en estas micrografías es similar a lo que se encontró en los materiales compuestos reforzados con FVP. Cuando no hay GANF presente en el material (*Figuras 4.52 y 4.53*) se observa la aparición de pequeñas zonas de deformación plástica alrededor de las fibras de vidrio, así como marcas de transferencia de carga entre ellas.



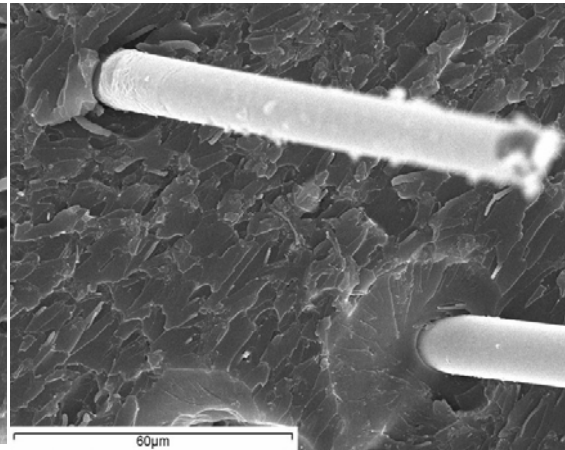
*Figura 4.52. Crystic199+0%GANF+2,5%FVC. Figura 4.53. Crystic199+0%GANF+7,5%FVC.*

En la *Figura 4.54* se puede apreciar la aparición de clusters de nanofibras de carbono en color gris claro debido a la presencia de GANF en esa muestra. La *Figura 4.55* muestra

también estos aglomerados de nanofibras, si bien la superficie de fractura no tiene el mismo aspecto que en la *Figura 4.54*. Este hecho se debe a la distinta proporción de GANF que contiene el material. Este mismo hecho se encontraba en los materiales compuestos sin refuerzo de fibra de vidrio, estudiados en este trabajo en capítulos anteriores.

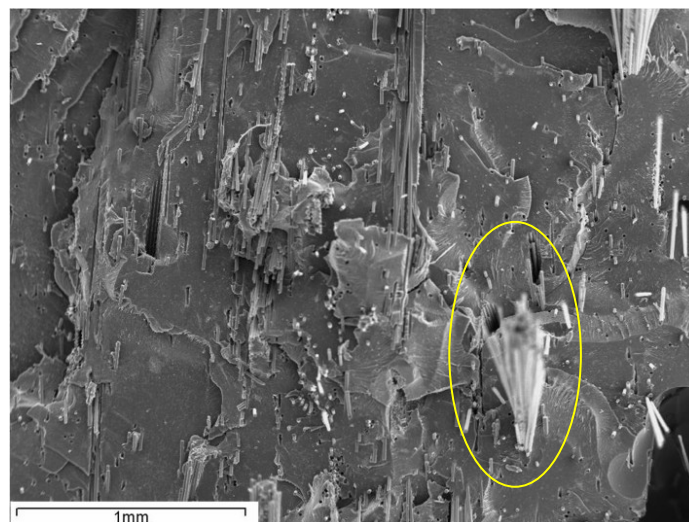


*Figura 4.54. Crystic199+1%GANF+2,5%FVC*



*Figura 4.55. Crystic199+2%GANF+2,5%FVC*

Por último, en la *Figura 4.56* se puede observar una superficie de fractura menos limpia que en los casos anteriores. Esto se debe a que la cantidad de fibra presente en el material es bastante mayor (2% GANF y 10% FVC), por lo que también es mayor la dificultad para la correcta dispersión de los refuerzos en la matriz. Como detalle se puede destacar la aparición de dos mazos de fibra de vidrio, pertenecientes al velo utilizado en la fabricación, que se pueden apreciar marcado en el lado derecho de la imagen.

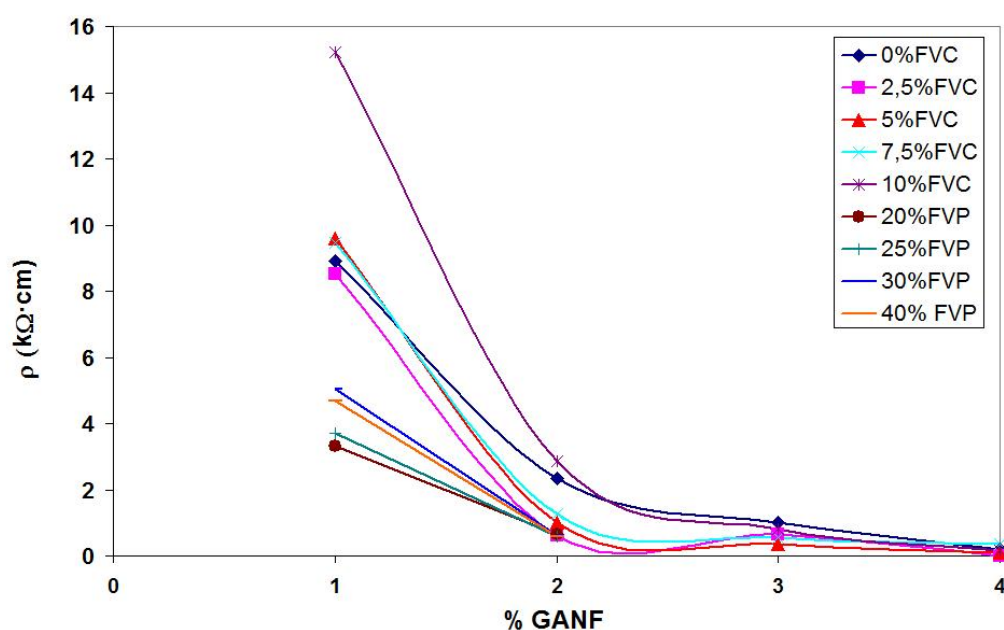


*Figura 4.56. Crystic199+2%GANF+10%FVC*

#### 4.2.3. Determinación de la resistividad eléctrica de los materiales compuestos fabricados con FVP y FVC

En este apartado se estudia la resistividad eléctrica, tanto de los materiales compuestos con fibra de vidrio en polvo, como con fibra de vidrio corta.

En la gráfica de la *Figura 4.57* se puede apreciar la clara influencia de la carga de nanofibras de carbono en la resistividad eléctrica de los materiales compuestos resina/FVC o FVP. Existe una acentuada reducción de la resistividad, que sugiere que existan nanofibras de carbono en contacto entre sí a lo largo de toda la muestra, formando caminos de conducción que aumentan al ser incrementado el porcentaje en peso de carga. Estos resultados de resistividad son menores que para el material compuesto sin refuerzo de fibra de vidrio. La presencia de FVP produce un efecto de concentración de las nanofibras de carbono que disminuye la resistividad, es decir, aumenta los valores de conductividad eléctrica.



*Figura 4.57. Resistividad del material compuesto con FVC y FVP frente al porcentaje en peso de GANF.*

Analizando los materiales compuestos de fibra de vidrio corta, los valores obtenidos y recogidos en función de la resistividad, corrobora lo ya comentado en el capítulo de propiedades mecánicas. Se aprecia que para el 1% de CNF con un 10% de FVC la resistividad de la muestra es muy alta justo donde las propiedades mecánicas son más

bajas. Esto implica que para estas condiciones de mezcla no se ha conseguido un material con el refuerzo homogéneamente disperso en la matriz lo que limita la conducción eléctrica a través del material compuesto.

Para el 2% de CNF con 2,5 y 5% de FVC se observan las mejores propiedades tanto mecánicas como en la conductividad, lo que nos indica que existe una mejor dispersión para porcentajes de FVC no muy altos. Se puede afirmar entonces que económicamente no es viable añadir más CNF del 2% ya que la conductividad a partir del 25% de FVP no varía significativamente.

### 4.3 Material compuesto Resina – CNF – Fibra de vidrio obtenido mediante laminado manual

#### 4.3.1 Caracterización del laminado con fibra de vidrio por el método de contacto

##### 4.3.1.1 Ensayo de flexión a tres puntos

Una vez preparado el material compuesto de resina de poliéster y nanofibras de carbono reforzado con mat y tejido de fibra de vidrio, se mecanizaron las probetas para los ensayos mecánicos.

En primer lugar le realizaron ensayos de flexión a tres puntos para todas las composiciones preparadas y se obtuvieron los resultados mostrados en las Figuras 4.58 y 4.59.

La Figura 4.58 nos muestra los resultados de tensión máxima a flexión obtenidos para el ensayo de flexión a tres puntos. Los resultados revelan un reforzamiento del material compuesto al añadir nanofibras de carbono con respecto al material constituido únicamente por resina y fibra de vidrio. En el caso del compuesto reforzado con 2 mat de fibra de vidrio, se aprecia como todos los materiales preparados que contienen nanofibras de carbono aumentan su tensión máxima sobre el valor de referencia.

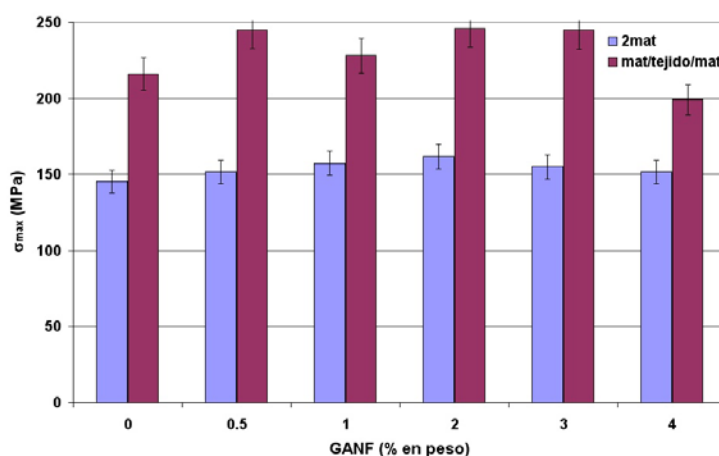
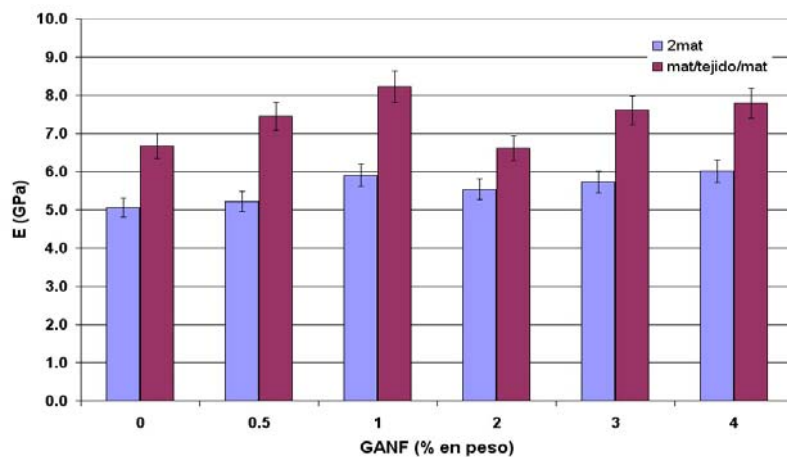


Figura 4.58. Tensión máxima a flexión del material compuesto laminado con dos mat y dos mat y un tejido.

En el caso del material reforzado con 2 mat y un tejido, respecto al material compuesto con 2 mat para los mismos porcentajes de NFC, el incremento en la tensión máxima a flexión es del orden del 30%. Únicamente cabe destacar en estos casos la ligera merma

de propiedades que se produce cuando la cantidad de GANF alcanza el 4% en peso. Esto nos lleva a suponer que esta cantidad de nanofibra de carbono es excesiva para este tipo compuestos ya que, unido a la cantidad de fibra de vidrio presente en el compuesto, el porcentaje de carga y el tipo de ésta que se encuentra en la matriz impide su correcta dispersión por toda la resina, posibilitando la nucleación de grietas. Para confirmar este aspecto, podemos observar cómo esta merma de propiedad mecánica no se produce en el material compuesto que sólo tiene 2 mat de fibra de vidrio, ya que supone una cantidad de fibra de vidrio sensiblemente menor que en el caso anterior.

Respecto a los valores obtenidos para el módulo de elasticidad a flexión (*Figura 4.59*), en cuanto a distribución son similares a los obtenidos para la tensión máxima a flexión, con la salvedad de que el material compuesto que contiene un 4% en peso de nanofibras de carbono no presenta caída de su valor como pasaba en el caso anterior.



*Figura 4.59. Módulo de elasticidad a flexión del material compuesto laminado con dos mat y dos mat y un tejido.*

#### **4.3.1.2 Ensayo de tracción uniaxial**

La *Figura 4.60* representa una curva tensión-deformación típica de los ensayos de tracción uniaxial realizados con los laminados preparados. La curva se muestra muy limpia, sin oscilaciones ni pérdidas de carga destacables hasta la rotura de la pieza, obteniéndose coincidencia entre los valores correspondientes a la tensión máxima y tensión a rotura (UTS). Esto nos indica que la rotura es progresiva al aumentar la tensión, y por tanto no parecen existir un alto grado de defectos que afecten a este tipo de ensayo mecánico.

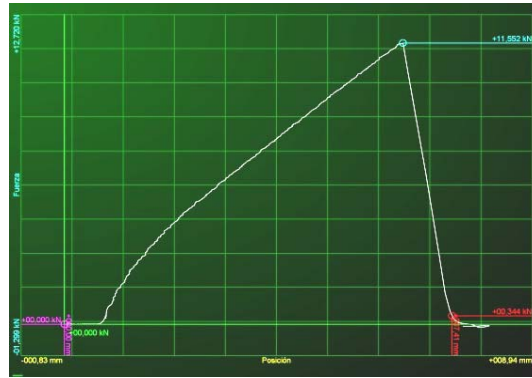


Figura 4.60. Curva tensión-deformación típica de los ensayos de tracción realizados.

La Figura 4.61 muestra los resultados de tensión máxima a tracción obtenidos para todas las condiciones fabricadas. En los laminados reforzados con dos mat de fibra de vidrio, se produce un ligero aumento de la resistencia al aumentar la carga de nanofibra de carbono en la resina. Cuando se estudian los laminados reforzados con dos mat y un tejido de fibra de vidrio, se observa un descenso de la resistencia a partir de la muestra que contiene un 2% de GANF en la resina inicial, lo que se puede justificar de manera análoga al caso de los ensayos de flexión. En este caso existe, en cambio, la diferencia de que los valores de resistencia están siempre por encima del valor de referencia (resina y fibra de vidrio, sin nanofibra de carbono).

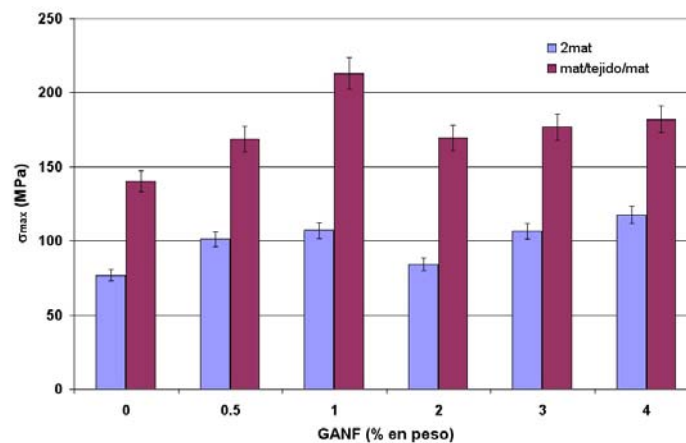


Figura 4.61. Valores de resistencia máxima a tracción de los laminados preparados.

En cuanto a los valores de módulo de Young obtenido mediante el ensayo de tracción para los laminados preparados se muestra una gráfica resumen en la Figura 4.62. Estos valores siguen la misma tendencia encontrada para los valores de resistencia máxima a tracción presentados en la Figura 4.61.



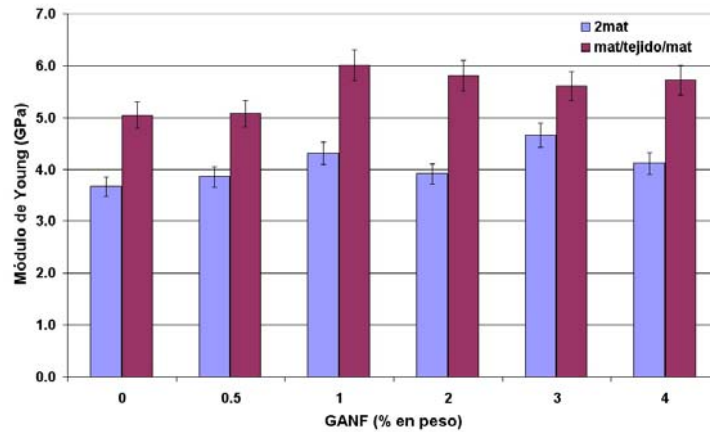


Figura 4.62. Valores de módulo de Young de los laminados preparados obtenidos en el ensayo de tracción.

Una vez realizada la caracterización mecánica se procedió a la descomposición térmica de pequeñas muestras de material compuesto fabricado, con el fin de conocer el porcentaje real de fibra de vidrio utilizado. Estos ensayos dieron resultados en el intervalo del 27 y el 31% en peso de fibra de vidrio para los laminados con 2 mat, y entre el 38 y el 45% en peso de fibra de vidrio para los laminados que contienen 2 mat y un tejido.

#### 4.3.2 Caracterización del laminado con fibra de vidrio mediante bolsa de vacío

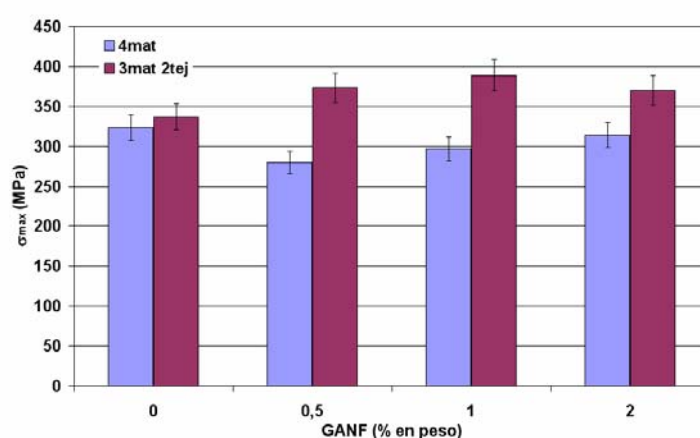
El siguiente paso de la investigación consistió en la fabricación de laminados por la técnica de la bolsa de vacío, con el fin de mejorar las propiedades de los laminados fabricados. En vista de los resultados obtenidos con los laminados fabricados por el método de contacto se decidió centrar la investigación en concentraciones de nanofibra de carbono de hasta un 2% en peso sobre la cantidad de resina, ya que presentaron las mejores propiedades mecánicas por el citado método.

Otra consideración a tomar en cuenta fue la modificación de la disposición del refuerzo de fibra de vidrio. La técnica de la bolsa de vacío sólo se puede utilizar para la fabricación de materiales compuestos con un espesor mínimo. Los primeros laminados que se procesaron, con 2 mat y 2mat/1tejido, no mostraron un acabado acorde con la mejora que debía mostrar la técnica utilizada. Por eso, fue necesario aumentar la cantidad de refuerzo para, de esta forma, incrementar el espesor del laminado. Para el

refuerzo tipo mat se utilizaron 4 capas de mat de fibra de vidrio, mientras que para el refuerzo mixto se utilizaron 3 mat y 2 tejidos en disposición alterna.

#### 4.3.2.1 Ensayo de flexión a tres puntos

El ensayo de flexión se llevó a cabo en las mismas condiciones que las láminas fabricadas por el método de contacto. La *Figura 4.63* muestra los resultados obtenidos de tensión máxima a flexión para las dos disposiciones de refuerzo de fibra de vidrio.



*Figura 4.63. Valores de tensión máxima a flexión de los laminados preparados.*

Los laminados con refuerzo de 4 mat y nanofibras de carbono presentan valores de tensión máxima a flexión inferiores al valor de referencia sin GANF. Sin embargo, esta pérdida de propiedad es mínima y se atenúa al aumentar la cantidad de nanofibras de carbono presentes en el material compuesto. Esta pérdida de propiedad está, con toda seguridad, debida a la formación de aglomerados de nanofibras de carbono durante la fabricación del material. Cuando aumenta la cantidad de GANF presente en el material este efecto está menos acentuado. En el caso de los laminados reforzados también con tejido, en cambio, sí se produce un aumento de la tensión máxima a flexión sobre el blanco apreciándose un máximo con un 1% en peso de GANF.

La *Figura 4.64* muestra los valores calculados del módulo de elasticidad a flexión de los laminados fabricados con la técnica de la bolsa de vacío. Estos valores siguen la misma tendencia que se comentó para los resultados de tensión máxima a flexión.

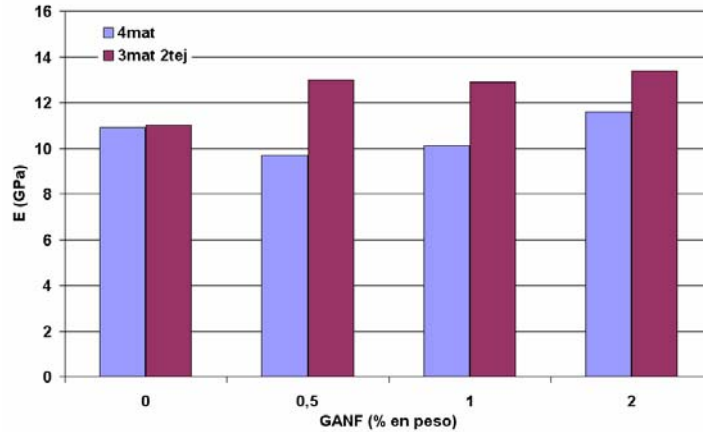


Figura 4.64. Valores de módulo de elasticidad a flexión de los laminados preparados.

Comparando los valores de tensión máxima (Figura 4.65) y módulo de elasticidad a flexión (Figura 4.66) de los laminados realizados con refuerzo de mat de fibra de vidrio sin tejido, se aprecia una clara mejora de las propiedades a flexión.

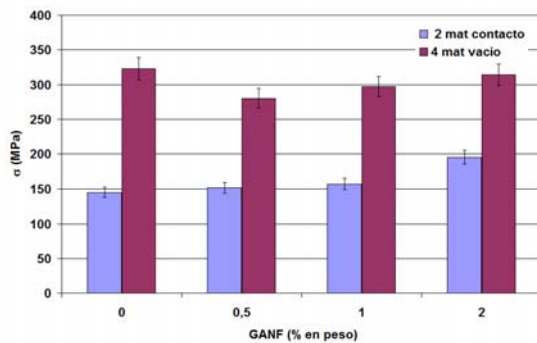


Figura 4.65. Comparación de la tensión máxima a flexión de los laminados reforzados con mat fabricados por los dos métodos estudiados.

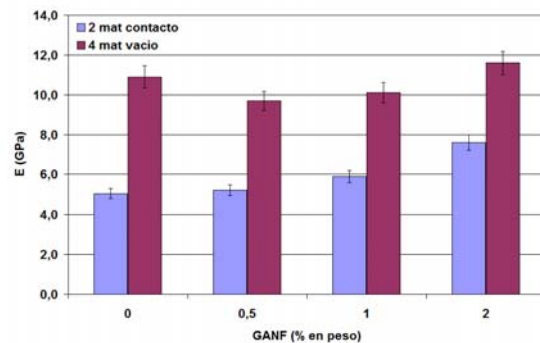


Figura 4.66. Comparación del módulo de elasticidad a flexión de los laminados reforzados con mat fabricados por los dos métodos estudiados.

Sin embargo, no es posible evaluar qué parte de esta mejora se debe al aumento de la cantidad de fibra de vidrio y cual al método de fabricación. Para ello se realizó a posteriori una serie de laminados con 4 mat de fibra de vidrio por el método de contacto, para poder evaluar claramente la influencia del método de fabricación en las propiedades finales del material compuesto. Los resultados comparados se encuentran reflejados en las Figuras 4.67 y 4.68.

A la vista de los resultados, la técnica de la bolsa de vacío supone una mejora de las propiedades del material, ya que produce una mejor interfase refuerzo-matriz al estar favorecido el proceso de curado del laminado por efecto de la presión de la bolsa. Se

aprecian mejoras para todas las composiciones tanto para la tensión máxima como en el módulo de elasticidad a flexión.

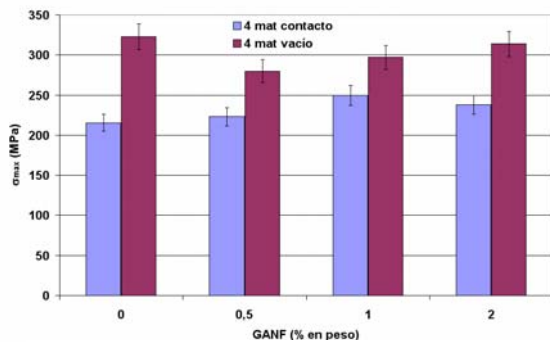


Figura 4.67. Comparación de la tensión máxima a flexión de los laminados reforzados con 4 mat fabricados por los dos métodos estudiados.

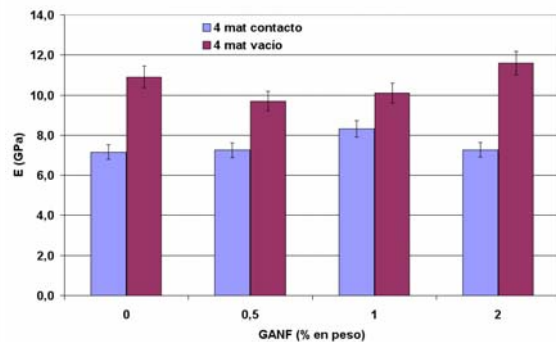


Figura 4.68. Comparación del módulo de elasticidad a flexión de los laminados reforzados con 4 mat fabricados por los dos métodos estudiados.

#### 4.3.2.2 Ensayo de tracción uniaxial

La Figura 4.69 representa una curva tensión-deformación típica de los ensayos de tracción uniaxial realizados con los laminados preparados por la técnica de la bolsa de vacío. La curva muestra un comportamiento elástico hasta la rotura de la pieza, obteniéndose coincidencia entre los valores correspondientes a la tensión máxima y tensión a rotura (UTS). Esta técnica de fabricación parece evitar la aparición de defectos en el interior del material y supone una mejora en la adhesión entre la fibra y la matriz, lo que explica el comportamiento elástico durante el ensayo.

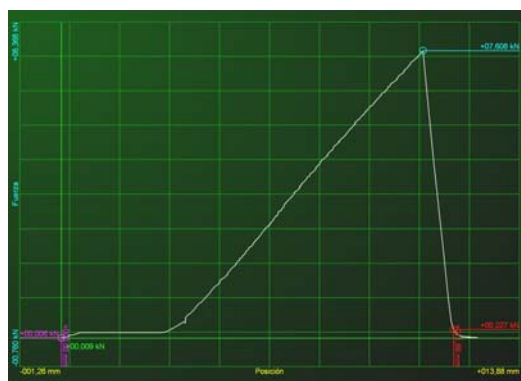


Figura 4.69. Curva tensión-deformación típica de los ensayos de tracción realizados a los laminados obtenidos con bolsa de vacío.

A la vista del tipo de curva que presentan estos materiales, se pueden establecer diferencias claras entre los resultados a tracción que ofrecen los materiales compuestos laminados, mediante las dos técnicas de fabricación estudiadas. (Figura 4.70).

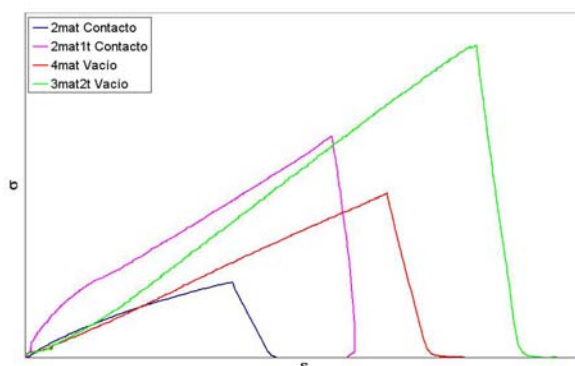


Figura 4.70. Comparación de las curvas tensión-deformación tipo de los cuatro tipos de laminados preparados.

La técnica de la bolsa de vacío obliga a que el mojado de las fibras por la matriz sea más efectivo debido al efecto de la presión que ejerce el vacío sobre el laminado. Como ya se ha comentado con anterioridad, esto produce que el comportamiento sea elástico hasta rotura, lo que no sucede con el método de contacto que se lleva a cabo en zona plástica durante casi todo el ensayo.

La Figura 4.71 muestra los resultados de tensión máxima a tracción de los materiales compuestos laminares fabricados por la técnica de la bolsa de vacío.

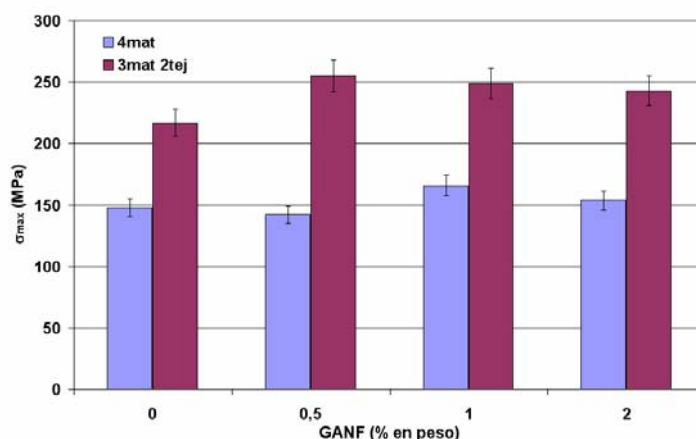
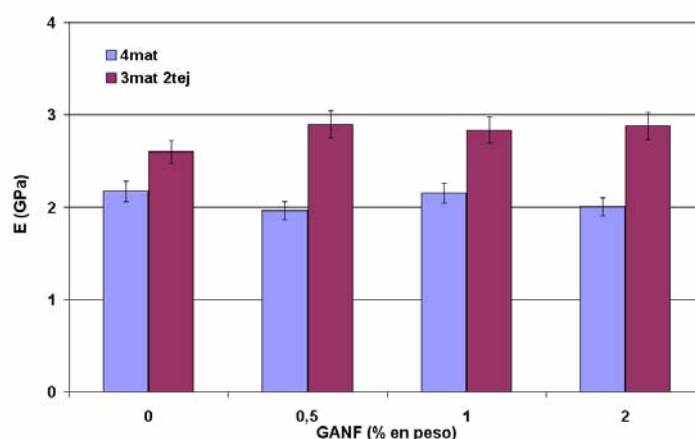


Figura 4.71. Valores de tensión máxima a tracción de los laminados preparados.

Para cada una de las series preparadas se encuentra un efecto de reforzamiento al agregar las nanofibras de carbono, si bien, este efecto es muy ligero. En estos casos, debido a la cantidad de fibra de vidrio presente en el material compuesto, va a ser este

refuerzo el que marque la resistencia final del laminado con una mínima contribución de las nanofibras de carbono.

En el caso del módulo de Young, representado en la *Figura 4.72*, se encuentra un comportamiento similar al de la tensión máxima a tracción. El laminado reforzado con 4 mat se mantiene en un intervalo de valores estrecho, mientras que para el caso del refuerzo mixto este intervalo es algo más amplio, sin que ninguna composición de laminado destaque sobre las demás.



*Figura 4.72. Valores de módulo de Young de los laminados preparados obtenidos en el ensayo de tracción.*

En este caso también se llevó a cabo una descomposición térmica de pequeñas muestras de laminado, para conocer el tanto por ciento de fibra de vidrio real. Estos ensayos dieron resultados en el intervalo del 36 y el 46% en peso de fibra de vidrio, para los laminados con 4 mat y, del 50 y el 63% en peso de fibra de vidrio para los laminados que contienen 3 mat y 2 tejidos. Los márgenes de tanto por ciento de fibra de vidrio en los laminados son más amplios que en caso del método de contacto debido al proceso de fabricación en sí. Como se describió en el procedimiento experimental, la técnica de la bolsa de vacío utiliza tejido absorbente para eliminar el sobrante de resina y no se puede asegurar que la cantidad de resina retirada por este tejido sea la misma en cada caso. Además, este factor también estará influenciado por el grado de vacío o el tiempo de gel de la resina según la temperatura ambiente.

En las *Figuras 4.73 y 4.74* se comparan los valores de tensión máxima y módulo de Young obtenidos en el ensayo de tracción uniaxial de los dos materiales compuestos laminados, reforzados con 4 mat de fibra de vidrio y fabricados por los dos métodos estudiados.

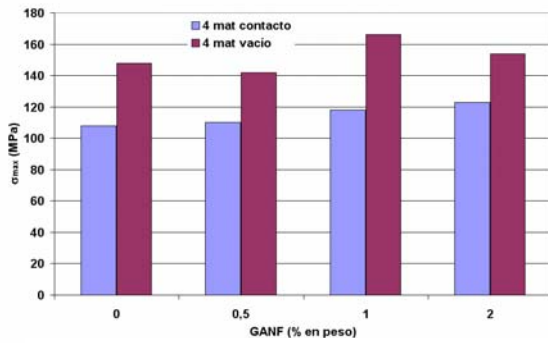


Figura 4.73. Comparación de la tensión máxima a tracción de los laminados reforzados con 4 mat fabricados por los dos métodos estudiados.

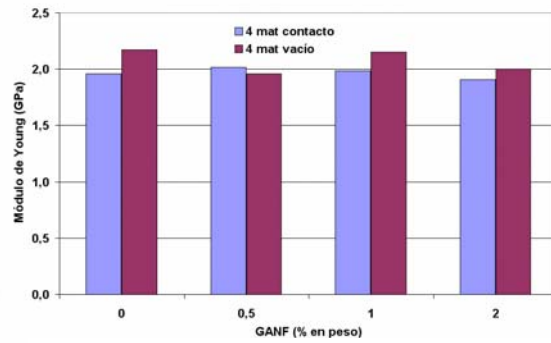


Figura 4.74. Comparación del módulo de Young de los laminados reforzados con 4 mat fabricados por los dos métodos estudiados.

Al igual que en los resultados de flexión mostrados anteriormente se han encontrado claras mejoras en los valores de tensión máxima a tracción para todas las composiciones de nanofibra de carbono. Por tanto, se confirma una influencia notable del método de fabricación en este tipo de materiales compuestos, produciéndose una mejora evidente al aplicar vacío durante el proceso de curado del laminado.

### 4.3.3 Medida de la resistividad eléctrica de los laminados fabricados

Se llevó a cabo la medición de la resistividad eléctrica en volumen de los materiales compuestos laminados preparados, cuyos valores se muestran desglosados en distintas gráficas para facilitar su explicación.

La Figura 4.75 muestra los resultados de resistividad eléctrica representada por su logaritmo frente a la carga de nanofibras de carbono en la resina utilizada para fabricar los laminados mediante el método de contacto (2 mat y 2 mat/1 tejido).

En esta gráfica se pueden estudiar las diferencias en los valores de resistividad en función de la composición de fibra de vidrio para dos laminados fabricados por el mismo método. Para poder establecer comparaciones se han representado también los valores de resistividad del material compuesto formado por resina y CNF expuesto anteriormente en el apartado 4.1.1.5.

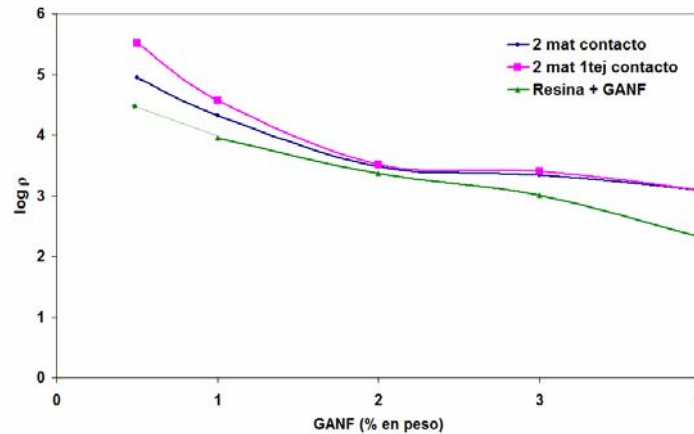


Figura 4.75. Logaritmo de la resistividad en función de la cantidad de GANF para los laminados reforzados con 2 mat y 2 mat/1 tejido fabricados por el método de contacto.

Se muestra diferencias en el comportamiento de los dos laminados por debajo de una carga de nanofibras de 2% en peso respecto a la resina. Estas diferencias se deben al impedimento que presenta la fibra de vidrio para el establecimiento de las redes de conducción. Por tanto, cuanto menor es la cantidad de nanofibra de carbono mayor es la resistividad. Por encima del 2% en peso de nanofibras, en cambio, la cantidad de GANF permite la conducción con facilidad, existiendo por eso menos diferencias entre las distintas composiciones. De la misma manera, los laminados que se encuentran cargados con 2 mat en vez de 2 mat y un tejido de fibra de vidrio presentarán una menor resistividad debido a la menor cantidad de refuerzo que impida la conducción. Este comportamiento se confirma al comparar los valores de resistividad con los medidos en el material compuesto sin fibra de vidrio como refuerzo, observando que la resistividad es menor cuando no existe fibra de vidrio en el material.

Para poder evaluar la resistividad de laminados en función del método de fabricación, la Figura 4.76 muestra el logaritmo de la resistividad frente a la carga de GANF de laminados fabricados por ambas técnicas estudiadas.

Como se puede apreciar en la gráfica de la Figura 4.76 no existen diferencias importantes entre los laminados preparados por las dos técnicas. Todos los valores de resistividad son similares entre sí, por lo que el factor fundamental que influye en la conductividad de los laminados es la cantidad de GANF presente en la matriz. Como ya se ha comentado anteriormente existe alguna variación en función del tipo y cantidad de refuerzo de fibra de vidrio, además de ser los valores obtenidos mayores que los correspondientes al material compuesto sin fibra de vidrio.



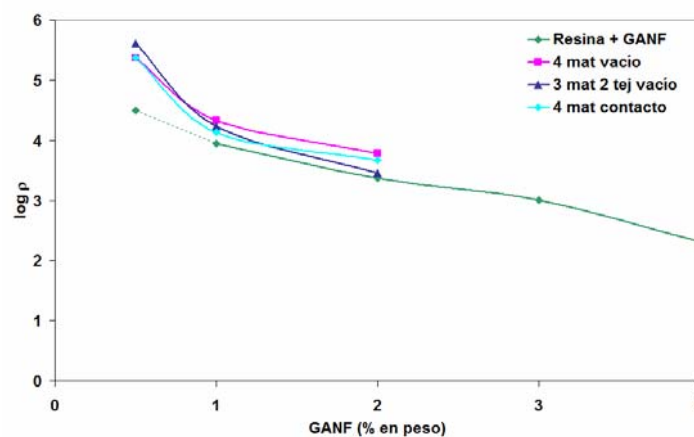


Figura 4.76. Logaritmo de la resistividad en función de la cantidad de GANF para los laminados fabricados por los dos métodos estudiados.

Esta afirmación en cuanto al tipo y cantidad de fibra de vidrio presente en el material compuesto se puede confirmar en la Figura 4.77, donde se observa la menor resistividad del laminado reforzado con dos mat frente a los de 4 mat independientemente del método de fabricación utilizado.

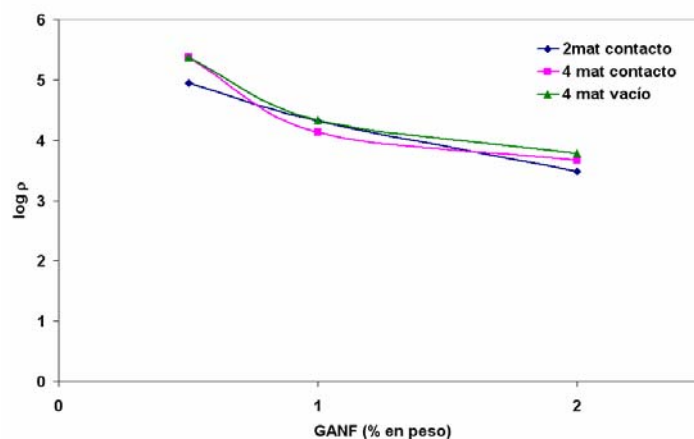


Figura 4.77. Logaritmo de la resistividad en función de la cantidad de GANF para laminados con distintos refuerzos y técnicas de fabricación.

## 4.4. Estudio del material compuesto SMC

### 4.4.1. Ensayos previos para la obtención de SMC

Se realizaron ensayos previos para la obtención de SMC Low Profile (LP) sin la adición de nanofibras de carbono, a fin de obtener condiciones óptimas tanto en la preparación de la pasta de impregnación como en el proceso de moldeo.

a) *Determinación del endurecimiento de la matriz en función de la temperatura y el tiempo* (ensayo sin presión). Se estudió cuánto tiempo es necesario para que se produzca el endurecimiento de la matriz (pasta madre + resina poliéster + secante), en la *Tabla 4.3* se presentan los resultados obtenidos.

*Tabla 4.3. Tiempos de endurecimiento de la matriz.*

Temperatura (°C)	100	120	135	140
Tiempo (minutos)	20	15	3	1

Se observa que el tiempo de endurecimiento desciende drásticamente, a partir de cierta temperatura, entorno a los 135°C. Los tiempos de curado son muy cortos, lo que nos da un compromiso adecuado entre temperatura y tiempo idóneo para realizar el moldeo.

#### b) *Cálculo de la pérdida de estireno*

Se procedió a cuantificar la evaporación de estireno componente del material polimérico, durante el proceso de polimerización de la resina. El ensayo se realizó a 140°C y se obtuvo una pérdida media de un 3,15% en la pasta madre, un 6,7% en la resina de poliéster y un 3,5% en la matriz (pasta madre + resina + secante).

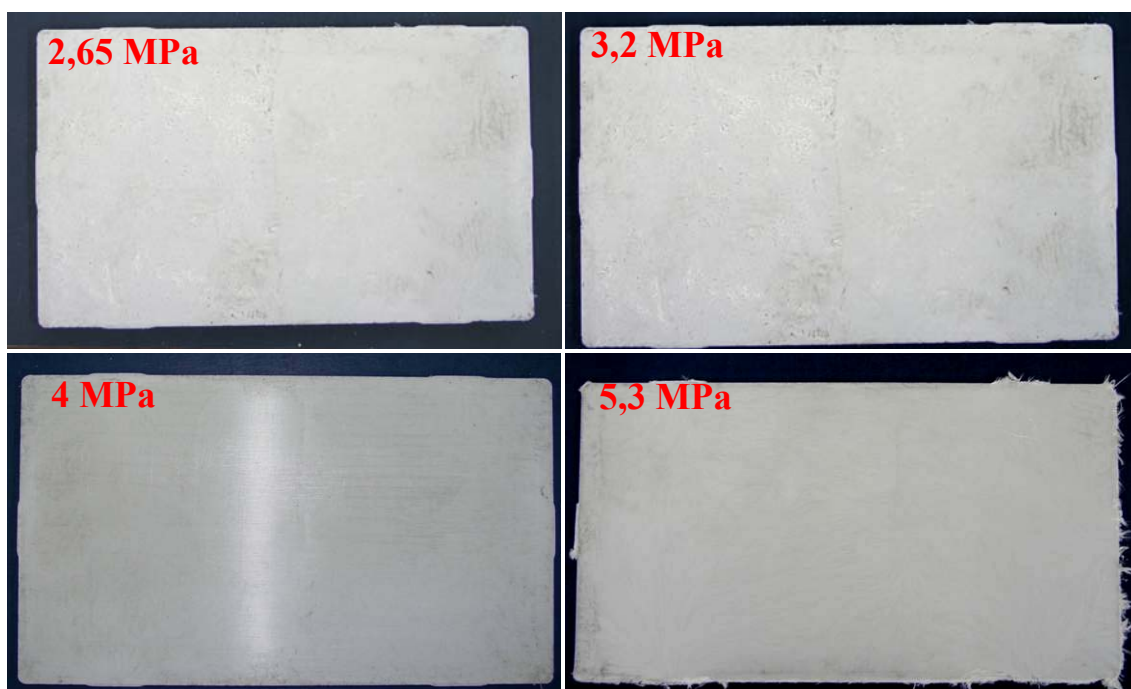
#### c) *Ensayos de moldeo a distintas presiones.*

Se realizaron ensayos de moldeo del preimpregnado de SMC LP a 140°C, temperatura controlada mediante un termopar. Se llevó a cabo el moldeo del prepeg en las siguientes presiones:

Condición 1: 2,65 MPa    Condición 2: 3,2 MPa

Condición 3: 4 MPa        Condición 4: 5,3 MPa

En estas condiciones de presión de moldeo se obtuvieron piezas con distintos grados de acabado superficial y porosidad, en función de la presión aplicada, en todos los casos a 140°C. En la *Figura 4.78* se muestran imágenes macroscópicas de las piezas obtenidas.



*Figura 4.78. Imágenes de las piezas moldeadas a distintas presiones de SMC LP.*

Las piezas obtenidas con mayor porosidad fueron las resultantes de los ensayos 1 y 2 y consiguiéndose un excelente acabado superficial en los ensayos 3 y 4, además de un grado de porosidad muy bajo. Se obtuvo un espesor medio en todas las piezas de 4mm.

#### ***4.4.1.1 Evaluación de las propiedades mecánicas***

- *Ensayo de flexión a tres puntos*

Se realizaron ensayos de flexión a tres puntos para las piezas obtenidas en cada uno de los ensayos realizados, con diferentes presiones de moldeo (2,6 MPa, 3,2 MPa, 4 MPa, 5,3 MPa) y a temperatura constante. Los resultados mecánicos de todas las condiciones son los reflejados en las *Figuras 4.79 y 4.80*.

La *Figura 4.79* muestra la tensión máxima a flexión del material compuesto SMC LP en función de la presión del moldeo. En esta representación, se observa el aumento gradual de la tensión soportada, cuando aumenta la fuerza ejercida por la prensa sobre la superficie del molde (presión de moldeo). El valor máximo se obtiene cuando se aplica

una presión de 4 MPa. Para presiones mayores se observa un descenso pronunciado de la resistencia mecánica.

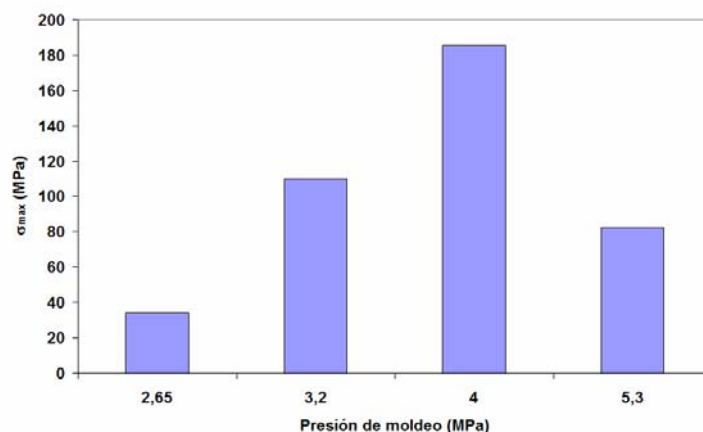


Figura 4.79. Tensión máxima a flexión del material compuesto SMC LP.

La Figura 4.80 muestra el módulo de elasticidad a flexión del material compuesto SMC LP. En este caso los valores obtenidos siguen la misma tendencia que la observada en el caso del de la tensión máxima a flexión. En esta gráfica se observa un aumento gradual del módulo de elasticidad a flexión hasta el valor de 4 MPa, para luego descender cuando la presión de moldeo es mayor.

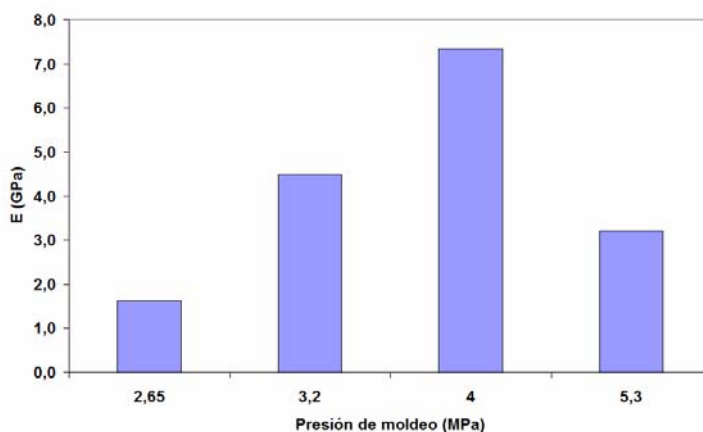


Figura 4.80. Módulo de elasticidad a flexión del material compuesto SMC LP.

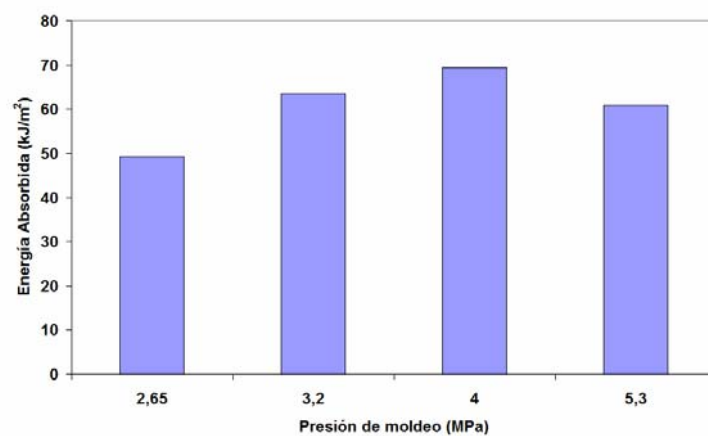
- *Ensayo de impacto*

Se realizaron ensayos Charpy de resistencia al impacto de las piezas obtenidas en los diferentes ensayos con distintas presiones de moldeo. Es importante destacar que todas las roturas fueron de tipo bisagra (Figura 4.81), es decir presentan rotura incompleta de forma que las dos partes de la probeta están unidas solamente por una fina lámina periférica en forma de una bisagra, sin rigidez residual.



*Figura 4.81. Rotura en bisagra del material compuesto SMC LP tras el ensayo de impacto.*

De acuerdo con las normas ASTM los resultados de los ensayos de impacto se deben expresar en ( $\text{kJ/m}^2$ ), para lo cual se divide la energía absorbida para provocar la fractura de la probeta, entre la sección transversal de la misma. En la *Figura 4.82* se representan los resultados obtenidos.



*Figura 4.82. Energía absorbida en el ensayo Charpy por el material compuesto SMC LP.*

En esta gráfica se observa un aumento notable de la resistencia a impacto cuando el moldeo se realiza a una presión de 3.2 MPa, respecto de cuando se realiza a 2.65 MPa. Sin embargo, se observa que la máxima energía absorbida a impacto se obtiene cuando la presión de moldeo es de 4 MPa.

#### 4.4.1.2 Caracterización microestructural

Se realizó una caracterización microestructural de los materiales compuestos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las superficies de fractura de las piezas, tras el ensayo Charpy de resistencia al impacto. Dicha caracterización ayudará a explicar los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos. Las Figuras 4.83 a 4.86 muestran las imágenes obtenidas de cada una de las piezas.

La Figura 4.83 muestra la superficie de fractura del material compuesto moldeado bajo una presión de 2.65 MPa. En la Figura 4.83 a se observan marcas pull-out a lo largo de toda la muestra. La presencia de marcas pull-out implica que la matriz polimérica y el refuerzo (fibra de vidrio) no se han unido adecuadamente de forma continua, por tanto, la fibra de vidrio no desempeña su papel de refuerzo, evitando así que la transferencia de carga matriz/refuerzo tenga lugar (Figura 4.83 b). La existencia de marcas pull-out explica los bajos resultados obtenidos en los ensayos mecánicos. De este hecho se desprende que la presión ejercida durante el moldeo no es suficiente como para que la fibra de vidrio se humecte correctamente, evitando la generación de una interfase resina/fibra de vidrio lo suficientemente buena.

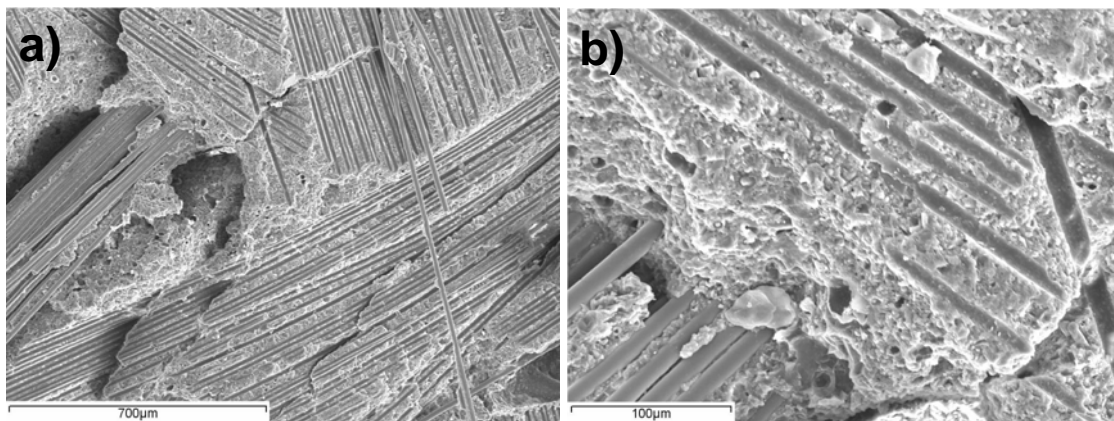
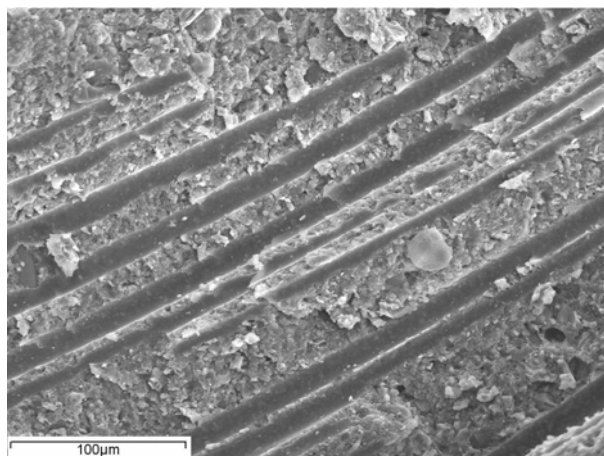


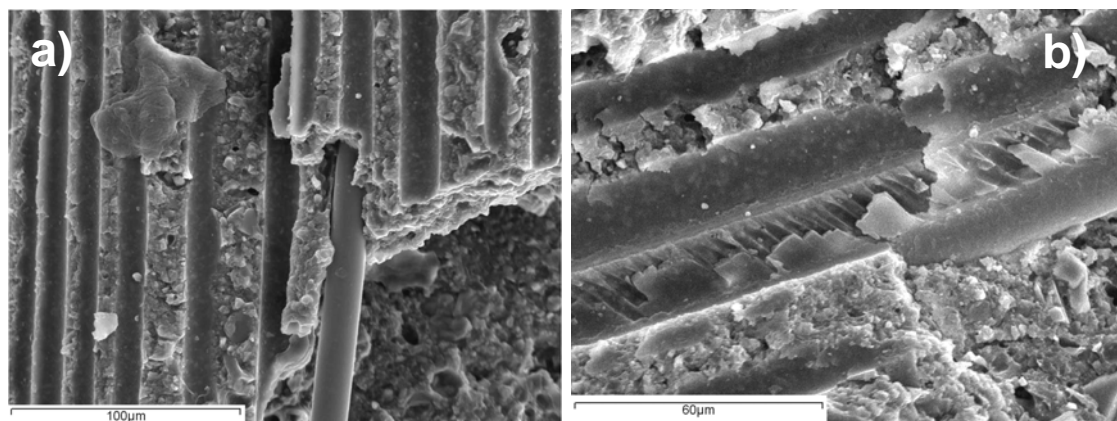
Figura 4.83. (a) Imagen de la superficie de fractura del material compuesto SMC LP moldeado a una presión de 2.65 MPa y (b) detalle de la misma.

La Figura 4.84 muestra la superficie de fractura del material compuesto sometido a un proceso de moldeo bajo una presión de 3,2 MPa. En esta imagen se observa que las marcas pull-out van desapareciendo a medida que se aumenta la presión de moldeo, mejorando la cohesión resina/fibra de vidrio. Este hecho da como resultado un aumento de las propiedades mecánicas, como se ha podido observar en los valores obtenidos de los ensayos mecánicos realizados.



*Figura 4.84. Imagen a grandes aumentos de la superficie de fractura del material compuesto SMC LP moldeado a 3.2 MPa.*

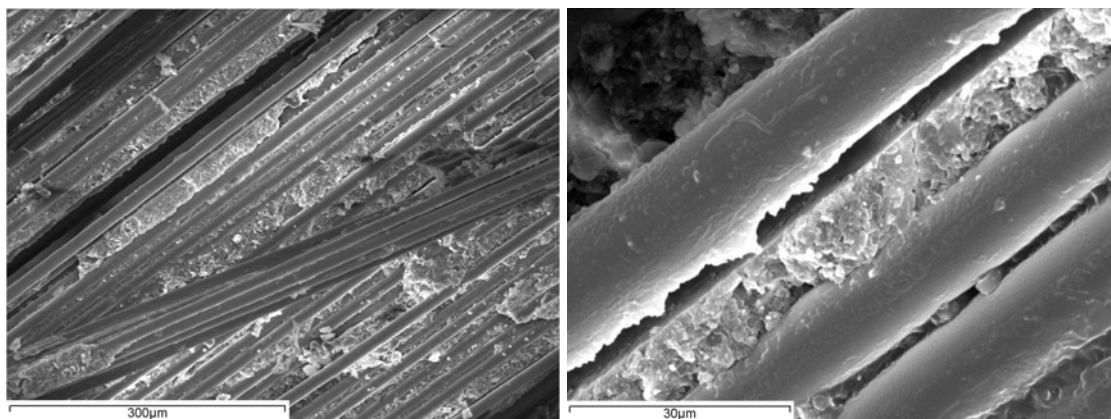
En la superficie de fractura del material compuesto moldeado a una presión de 4 MPa (Figura 4.85) se observa menor número de marcas pull-out (Figura 4.85 a) que en las superficies de los materiales moldeados bajo una menor presión. Esto supone que se genera una interfase resina/fibra de vidrio lo suficientemente buena y continua como para que tenga lugar una efectiva transferencia de carga matriz/refuerzo (Figura 4.85 b). Este fenómeno explicaría los excelentes resultados mecánicos que presentan las piezas obtenidas en estas condiciones del proceso de moldeo.



*Figura 4.85. Imágenes de la superficie de fractura del material compuesto SMC LP moldeado a 4 MPa.*

Una presión ejercida de 5.3 MPa es excesiva, lo que provoca que la resina fluya rápidamente hacia el exterior del molde durante el termoconformado, produciéndose un deficiente mojado de las fibras (Figura 4.86 a), lo que implica una descohesión matriz/refuerzo que impide una adecuada transferencia de carga (Figura 4.86 b). El hecho que la matriz polimérica ocupe lugares periféricos del molde genera una menor cantidad de matriz que potencialmente pueda ocupar posiciones entre fibras. Por otra parte una presión excesiva produce una rotura de las fibras durante el proceso de

termoconformado. Ambos fenómenos contribuyen al descenso de las propiedades mecánicas observado tanto en los ensayos de flexión a tres puntos como de resistencia al impacto.



*Figura 4.8. Imágenes de la superficie de fractura del material compuesto SMC LP moldeado a 5.3 MPa.*

Por tanto, teniendo en cuenta tanto los ensayos mecánicos como la caracterización microestructural del material compuesto SMC LP, se tomaron como condiciones de moldeo óptimas las correspondientes al ensayo realizado bajo una presión de 4 MPa, a una temperatura de 140°C, durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto. Estas condiciones fueron las utilizadas para el moldeo del material compuesto SMC LP reforzado con fibra de vidrio y distintos contenidos de nanofibras de carbono. Este proceso se realizó en el equipo de la empresa ASTAR, S.A., en distintas visitas efectuadas a su fábrica.

#### **4.4.2 Estudio del material compuesto SMC LP reforzado con nanofibra de carbono**

##### ***4.4.2.1 Condiciones para el mezclado de la pasta conductiva***

Se probaron distintos ciclos de mezclado, observándose que si la velocidad de agitación era muy elevada la temperatura de la mezcla aumentaba considerablemente, evaporándose parte del disolvente, fenómeno que puede afectar negativamente ya que el estireno participa en la reticulación de la resina durante el curado. Se realizaron ensayos de flexión a tres puntos una vez curadas las probetas fabricadas con la pasta conductiva, con el fin de comparar los resultados obtenidos con resultados ya conocidos en capítulos anteriores y evaluar si la dispersión de las CNF en la resina es la adecuada. Se encontró



un compromiso adecuado entre velocidad de agitación y tiempo, utilizándose mezclados a bajas revoluciones (1500 r.p.m) durante 30 minutos.

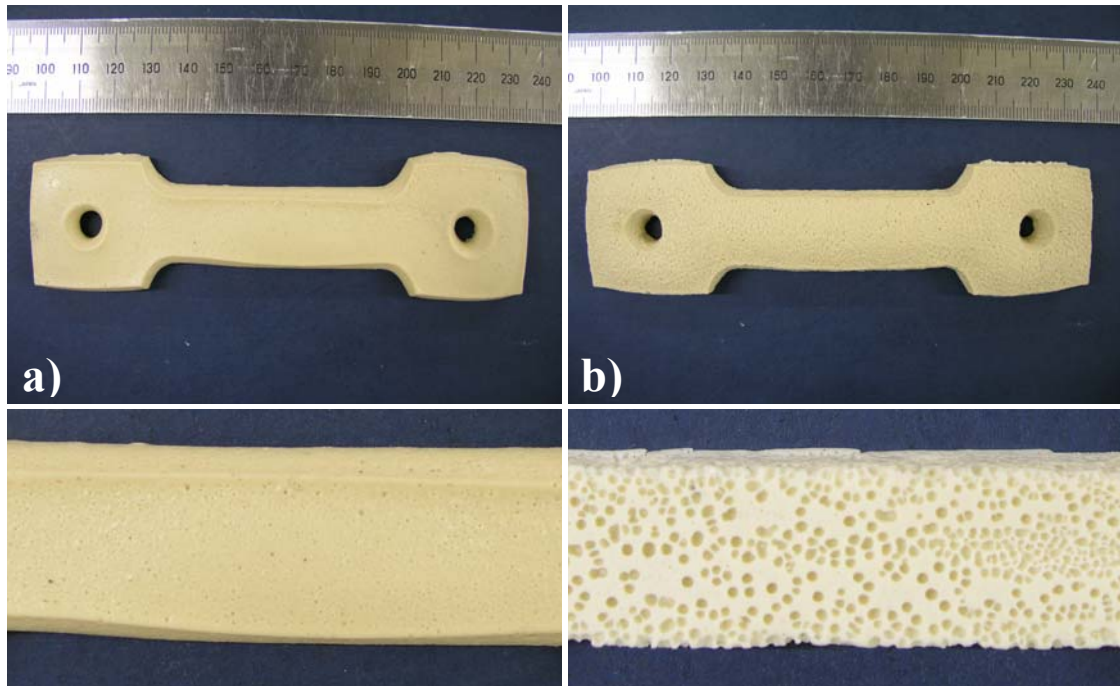
#### ***4.4.2.2 Estudio para la fluidificación de resina+pasta madre para facilitar la dispersión de CNF***

Se realizó un estudio previo con la finalidad de ver cuál podría ser el disolvente más adecuado para fluidificar la mezcla resina + pasta madre en el caso de que la viscosidad del material compuesto, una vez añadidas las nanofibras de carbono, fuese demasiado alta, lo que provocaría una mala dispersión de las nanofibras en la mezcla. Se estudió la influencia de la adicción de disolvente a la mezcla de resina + pasta madre. Como disolventes se probaron estireno (que forma parte de la formulación, tanto de la resina como de la pasta madre) y acetona. Se realizaron las mezclas reflejadas en la *Tabla 4.4*:

*Tabla 4.4. Composiciones de las pruebas preparadas con disolventes.*

<b>Prueba</b>	<b>Resina</b>	<b>Pasta madre</b>	<b>Secante (MgO)</b>	<b>Disolvente</b>
1	10%	90%	1%	-
2	9%	80%	1%	10% estireno
3	9%	80%	1%	10% acetona

En la *Figura 4.87* se muestra la morfología macroscópica de las probetas obtenidas en el caso de añadir un 10% de estireno o un 10% de acetona a la pasta de impregnación (resina + pasta madre + secante). En el caso de los ensayos realizados con acetona se observa una porosidad elevada, fenómeno que merma considerablemente las propiedades mecánicas. En el caso del estireno se obtienen buenos resultados, ya que como se ha comentado anteriormente el estireno es un componente de la resina y de la pasta madre y participa en el proceso de polimerización. Además al ser volátil, la parte de estireno añadida que no sea necesaria para la polimerización se evaporará, lo que no afectará, en principio, negativamente a las propiedades del material compuesto.



*Figura 4.87. Imagen y detalle de las probetas obtenidas con la utilización como disolvente de estireno (a) y acetona (b).*

Se probó a evaporar acetona (mediante la introducción de la mezcla en un baño térmico), antes de colar la mezcla en el molde para el posterior curado. Una vez curadas las probetas se observó un pequeño descenso de la porosidad, aunque ésta era aún superior a las muestras de estireno. Por tanto, en el caso de requerir la utilización de un disolvente para fluidificar la mezcla, una vez añadidas las CNF se utilizaría estireno.

Otra posibilidad para aumentar la fluidez de la mezcla es la utilización de aditivos que reducen la viscosidad o dispersantes. Se optó por utilizar el dispersante BYK-9077 (suministrado por BYK-Chemie), para mejorar la dispersión de CNF en la resina durante la preparación de la pasta conductiva. Se fabricaron distintas piezas de material compuesto SMC LP que contenían distintos porcentajes de CNF y en dos de ellos se añadió dispersante BYK-9077 en una proporción de un 25% sobre el total de CNF presentes. De tal manera se obtuvieron piezas con distintos porcentajes en peso de CNF:

- SMC Low Profile (LP) + 0.78% CNF
- SMC Low Profile (LP) + 0.90% CNF
- SMC Low Profile (LP) + 0.90% CNF + BYK-9077
- SMC Low Profile (LP) + 1.36% CNF + BYK-9077

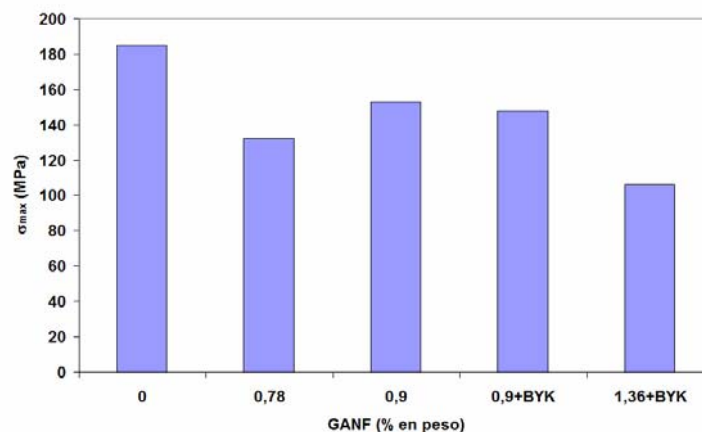
#### 4.4.2.3 Evaluación de propiedades mecánicas

Una vez obtenidas todas las piezas con distintos porcentajes de CNF se procedió a caracterizar el material compuesto, mediante la realización de ensayos mecánicos de cada una de las muestras.

- *Ensayo de flexión a tres puntos*

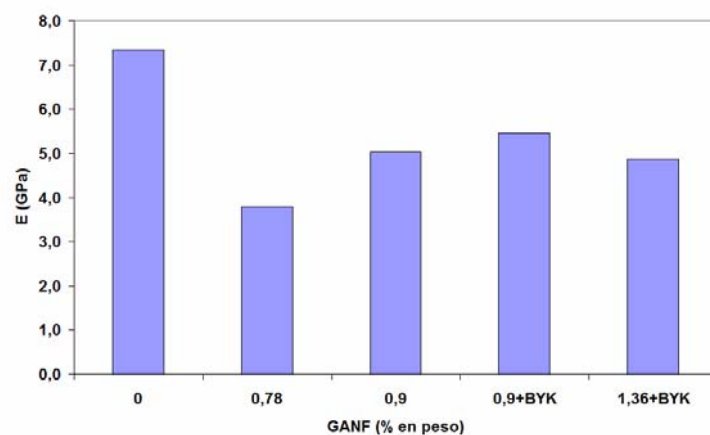
Se realizó ensayo de flexión a tres puntos en todo el rango de composiciones para las piezas reforzadas con CNF (0.78%, 0.90% y 0.90% y 1.36% utilizando dispersante), obteniéndose los resultados reflejados en las *Figuras 4.88 y 4.89*. Se han incluido también los valores obtenidos anteriormente para el SMC LP (0% CNF), para ver la influencia en la adición de nanofibras de carbono al material compuesto.

La *Figura 4.88* muestra la tensión máxima a flexión para cada una de las piezas obtenidas a partir de las distintas composiciones preparadas. La tensión máxima a flexión disminuye cuando se adicionan CNF respecto del material compuesto que no contiene dicho refuerzo. En las piezas obtenidas a partir de mezclas sin dispersante, la tensión máxima a flexión es mayor en el caso del 0.90% que en el caso del 0.78%. Si se comparan las tensiones máximas a flexión de las dos piezas con un 0.90% de GANF, no se aprecian diferencias importantes debido al uso de dispersante durante el proceso de elaboración de la pasta conductiva. En el caso de la pieza obtenida utilizando dispersante y con un contenido en CNF del 1,36% la tensión máxima a flexión disminuye respecto de la obtenida con la utilización de dispersante y un contenido en CNF de 0.90%.



*Figura 4.88. Tensión máxima a flexión del material compuesto en función de la cantidad de GANF presente.*

La *Figura 4.89* muestra la representación del módulo de elasticidad a flexión para cada una de las piezas obtenidas a partir de las distintas composiciones preparadas. En dicha gráfica se observa que la adición de refuerzo produce un descenso en el módulo de elasticidad respecto del material sin refuerzo de este tipo. También se observa que al aumentar de 0.78 a 0.90 el porcentaje de CNF, el módulo de elasticidad aumenta un 33%. Es de relevancia recalcar que el módulo de elasticidad a flexión se incrementa cuando se utiliza dispersante, manteniendo el porcentaje de CNF (0.90% CNF). Con un porcentaje del 1.36% de CNF (con dispersante) el valor desciende ligeramente con respecto al obtenido utilizando dispersante y que tiene un contenido en CNF del 0.90%.



*Figura 4.89. Módulo de elasticidad a flexión del material compuesto en función de la cantidad GANF utilizada.*

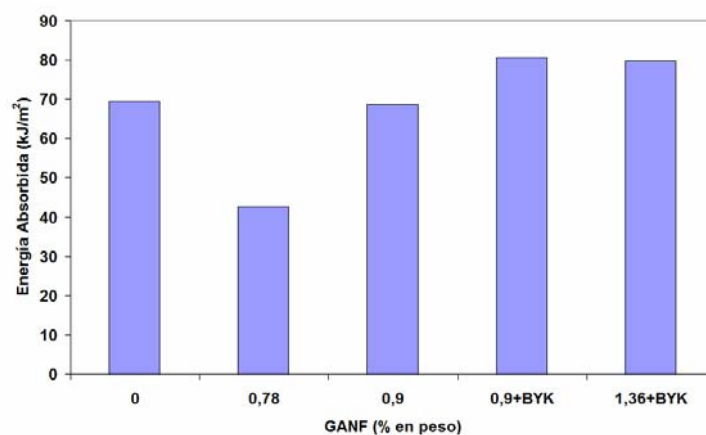
#### • *Ensayo de Impacto*

Se realizó ensayo Charpy de resistencia al impacto de las piezas obtenidas con refuerzo de CNF, en todo el rango de composiciones (para las piezas obtenidas a partir de mezclas con y sin dispersante), produciéndose rotura de tipo bisagra tras el impacto para todas ellas (*Figura 4.90*).



*Figura 4.90. Rotura de tipo bisagra en el material compuesto tras el impacto.*

La *Figura 4.91* muestra la energía absorbida a impacto del material compuesto en función de la adición de CNF y comparado con un ensayo de impacto de material compuesto sin CNF. En esta gráfica se observa que la energía absorbida a impacto descende con la introducción del menor porcentaje de nanofibras en la matriz (0.78%). Sin embargo, se registran valores de energía absorbida a impacto superiores cuando la concentración de GANF alcanza el 0.90%. A partir de esta concentración todos los valores obtenidos son superiores al del compuesto SMC LP sin ningún tipo de refuerzo. También se observa que la utilización de dispersante, en ambos casos mejora los resultados a impacto respecto a cuando no es utilizado.



*Figura 4.91. Resistencia a impacto de los materiales compuestos SMC LP fabricados.*

Como conclusión a los resultados de los ensayos mecánicos se puede destacar que la utilización del dispersante BYK incrementa tanto el módulo de elasticidad a flexión como la energía absorbida a impacto, para las piezas con un 0.90% de CNF, efecto asociado a una mejor dispersión de CNF en la matriz, mejorando la continuidad de la interfase matriz/CNF. De los resultados de los ensayos de flexión se desprende que tanto el módulo de elasticidad como la tensión máxima a flexión de los materiales con refuerzo de CNF presentan valores menores que en el caso del material sin refuerzo, provocado por una peor interfase matriz/CNF. Sin embargo la resistencia a impacto disminuye con la adición de CNF sólo cuando dicho porcentaje es del 0.78%, posiblemente debido a una discontinuidad en la interfase que genera descohesión matriz/nanofibra. Para mayores concentraciones de refuerzo la energía absorbida a impacto aumenta, esto puede justificarse por la presencia de clusters de CNF como se puede ver más adelante en la caracterización microestructural.

#### 4.4.2.4. Medidas de resistividad eléctrica superficial

Para la medida de la resistividad eléctrica superficial se dividieron las placas fabricadas en sectores para realizar medidas de toda la superficie de la placa. Para ello se delimitaron sectores por marcas de pintura de plata, entre las que se realizaron las medidas. Las Figuras 4.92 a 4.96 muestran las medidas de resistividad superficial realizadas en las placas con distintos contenidos de CNF. En cada figura se ha representado la resistividad superficial de cada sector (cuadrado) con un punto en un diagrama 3D.

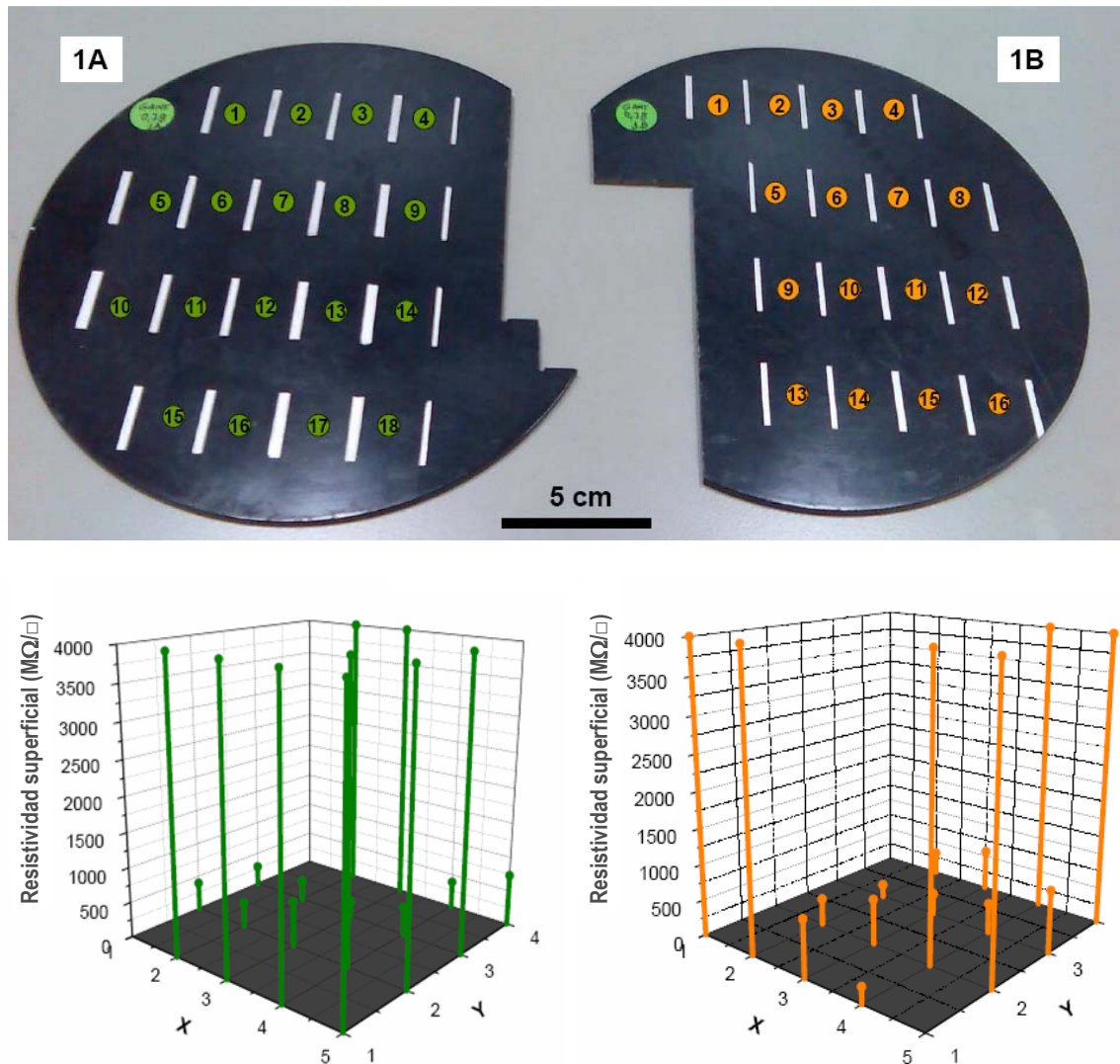
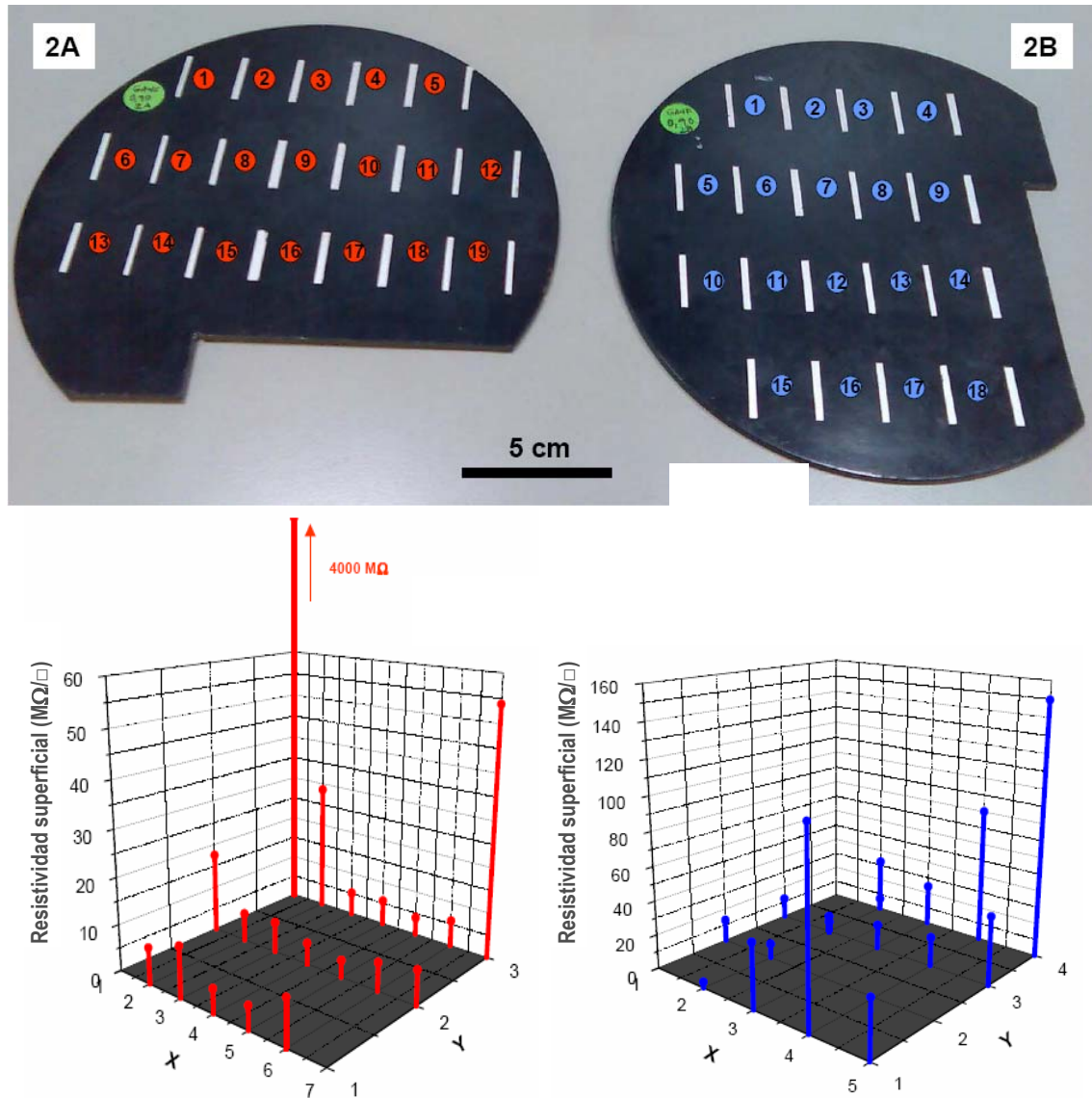


Figura 4.92. Imagen de las placas y representación de la resistividad superficial por sectores en la placas que contienen 0.78% en peso de GANF, etiquetadas como 1A y 1B.

La Figura 4.92 muestra una imagen con el aspecto de las placas cargadas con un 0.78% de GANF cuando se midió la resistividad superficial, así como una representación de los valores de resistividad obtenidos. Se ha de destacar que en las gráficas 3D, los



puntos medidos que superaron la capacidad del dispositivo ( $4000\text{ M}\Omega$ ) se encuentran reflejados como un valor de resistividad superficial de  $4000\text{ M}\Omega/\square$ . De esta misma forma se representan en la *Figura 4.93* los resultados obtenidos para las placas cargadas con 0.9% en peso de GANF, sin adición de dispersante durante el proceso de fabricación.

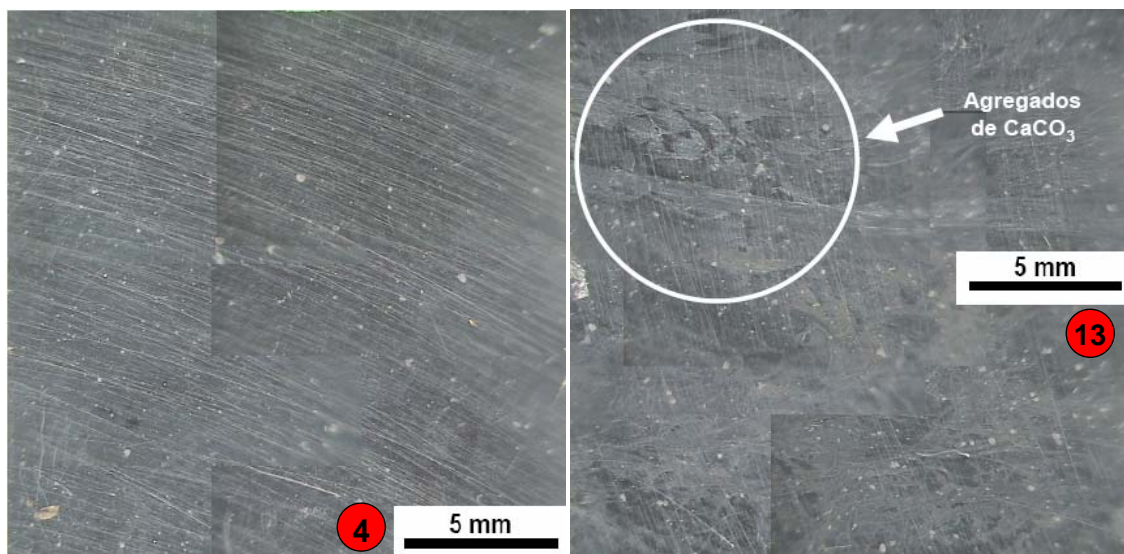


*Figura 4.93. Imagen de las placas y representación de la resistividad superficial por sectores en la placas que contienen 0.90% en peso de GANF, etiquetadas como 2A y 2B.*

Este estudio de la resistividad superficial de las placas nos sirve para ver el grado de dispersión de las CNF en la matriz. En las placas 1A a 2B, en las que no se utilizó dispersante, se encuentran zonas en las que la resistividad es tan alta que supera la capacidad de medida del dispositivo ( $4000\text{ M}\Omega$ ). En las placas de 0.78% CNF la resistividad superficial es del orden de  $10^9\text{ }\Omega$ , en las zonas con buena dispersión. En las

placas de 0.90% de CNF la resistividad superficial es del orden de  $10^6 \Omega$ , en las zonas con mejor dispersión. Se observa por tanto, que un aumento del sólo 0.12% en CNF produce un descenso de la resistividad superficial de tres órdenes de magnitud.

Para poder explicar estas diferencias en la resistividad superficial se estudió microestructuralmente la superficie de los dos puntos con mayor y menor resistividad (puntos 13 y 4) de la placa 2A. De esta forma se buscaron diferencias entre ambas superficies que explicaran los distintos valores de resistividad superficial ( $>4000$  y  $4.96 \text{ M}\Omega/\square$ , respectivamente). Las imágenes obtenidas se reproducen en la *Figura 4.94*.



*Figura 4.94. Imágenes de lupa óptica de la superficie de los puntos 4 y 13 de la placa 2A de SMC LP.*

En la *Figura 4.94* se puede apreciar que la imagen que corresponde al punto 4 (el de menor resistividad superficial) es bastante uniforme, excepto las líneas que cruzan la imagen y que son debidas al molde y posiblemente al transporte de la pieza. La imagen del punto 13, en cambio, presenta en su superficie agregados de un cierto tamaño (visibles a simple vista) que se han identificado como  $\text{CaCO}_3$ , componente más abundante en la pasta madre que forma parte del material compuesto. La presencia de estos agregados minerales (totalmente aislantes) produce una disminución muy importante de la resistividad superficial. Este tipo de agregados podría reducirse con el uso de dispersante (*Figura 4.95*) al tiempo que se mejora la distribución de las nanofibras de carbono en la matriz.

En las placas en las que se utilizó el dispersante se produce una mejora en la homogeneidad de las medidas de resistividad. Si se comparan las placas 2A y 2B con las 3A y 3B (ambas con un contenido del 0.90% de CNF) se puede observar que en las que



se ha utilizado dispersante presenta una menor dispersión de las medidas, si bien éstas son mayores en general, cuando el dispersante está presente en el material compuesto.

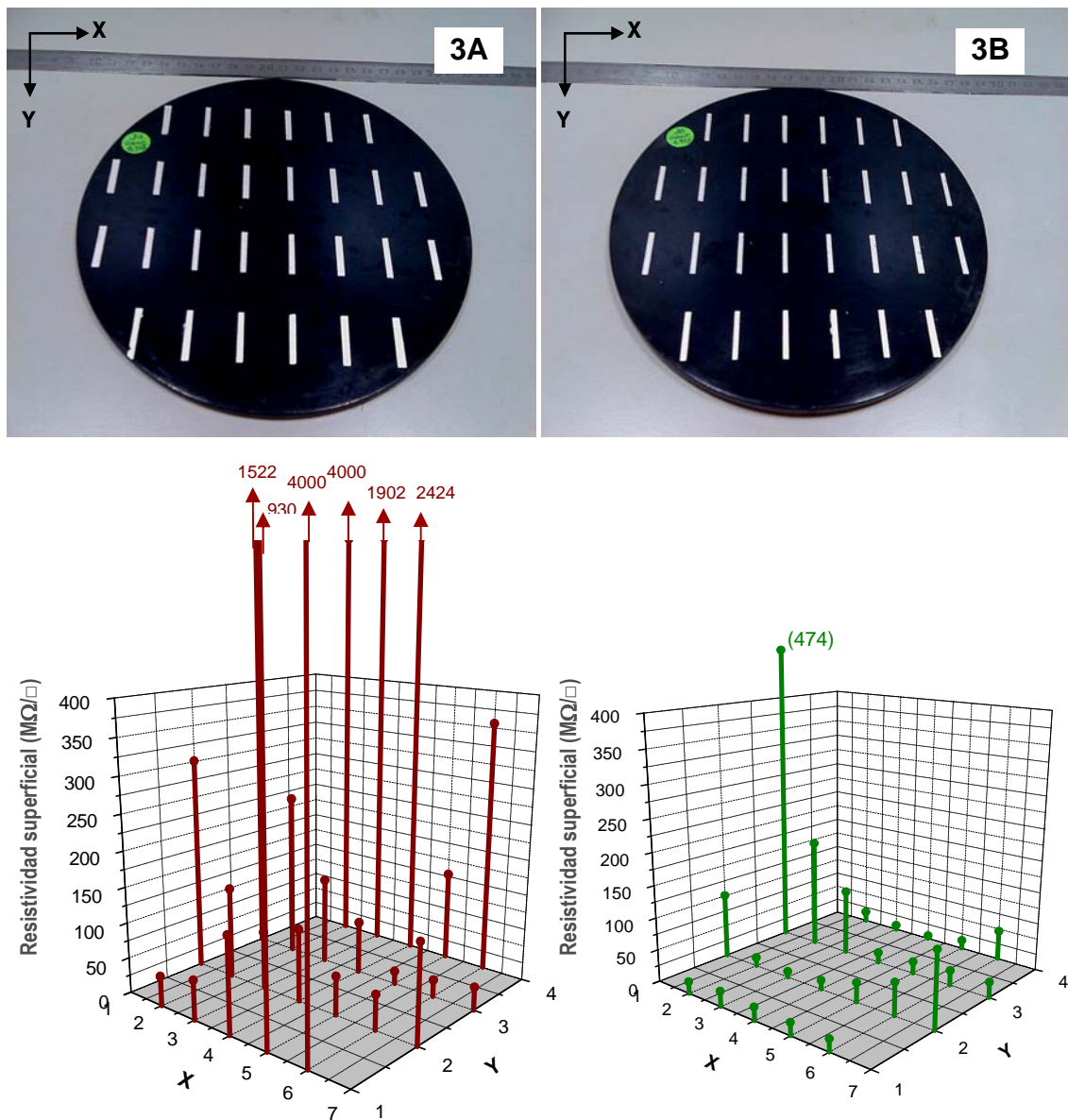


Figura 4.95. Imagen y representación de la resistividad superficial por sectores en la placas que contienen 0.90% en peso de GANF, etiquetadas como 3A y 3B, obtenidas utilizando dispersante BYK-9077.

En las placas 4A y 4B con un contenido del 1.36% de CNF (Figura 4.96) la resistividad descende hasta el orden de  $10^5 \Omega/\square$  en las zonas con mejor dispersión, no apareciendo zonas con resistividad mayor que 4000 MΩ/□. Se puede comprobar que la homogeneidad de las medidas es mayor que en los demás materiales estudiados.

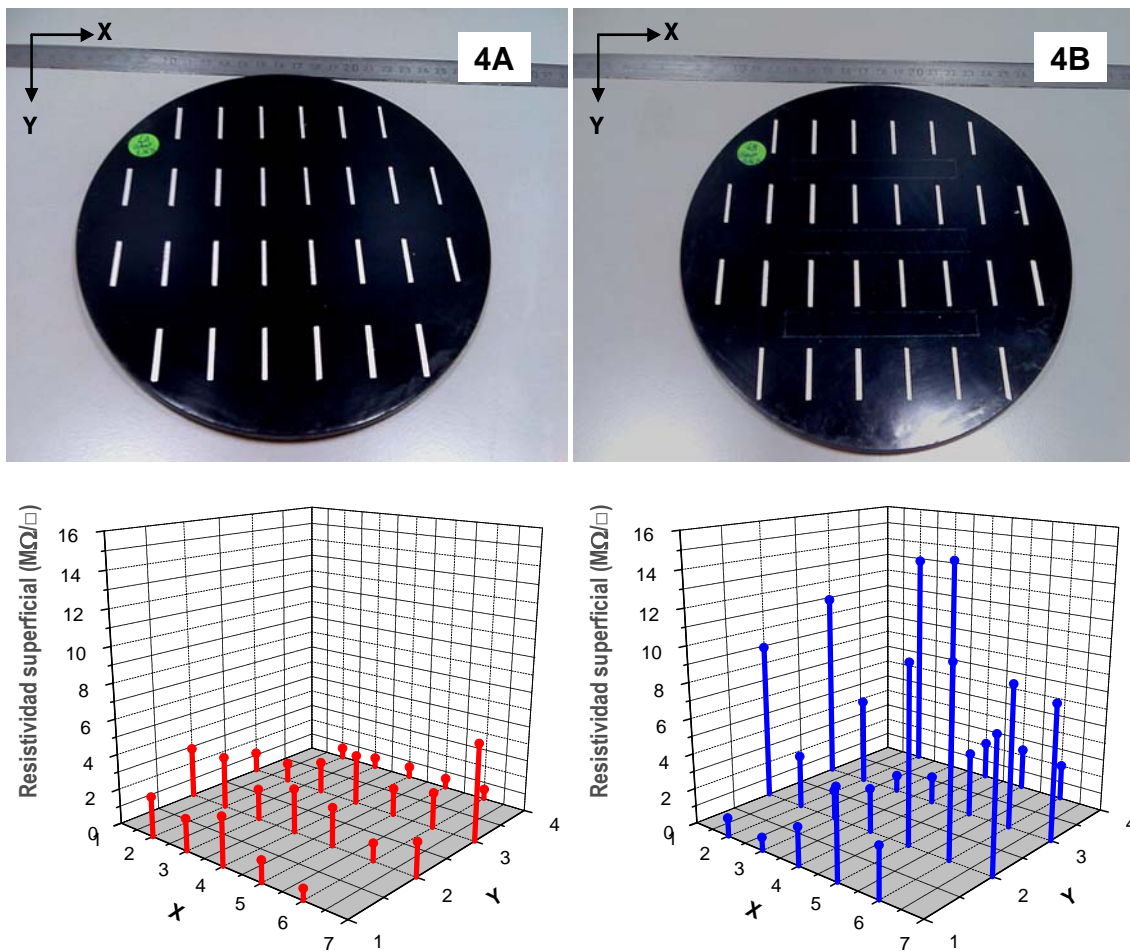


Figura 4.96. Imagen y representación de la resistividad superficial por sectores en la placas que contienen 1.36% en peso de GANF, etiquetadas como 4A y 4B, fabricadas con dispersante BYK-9077.

#### 4.4.2.5 Medidas de resistividad eléctrica volumétrica

Para la medida de la resistividad volumétrica se realizaron tres medidas de cada una de las placas. La Figura 4.97 muestra las probetas listas para realizar la medida tras dotarlas de una fina capa de pintura de plata en los extremos.

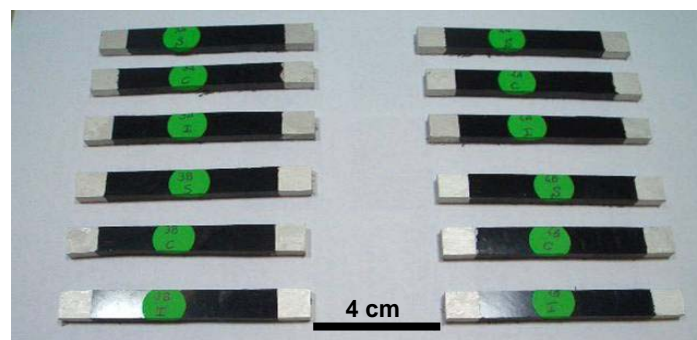
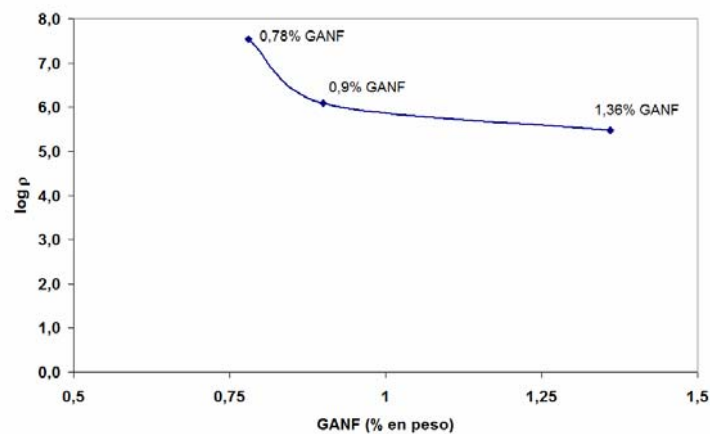


Figura 4.97. Probetas para la medida de resistividad volumétrica.

En la *Figura 4.98* se puede apreciar la influencia de la carga de nanofibras en la resistividad. A medida que aumenta el porcentaje de nanofibras la resistividad desciende de forma drástica. Esta reducción sugiere que existen nanofibras en contacto entre sí a lo largo de toda la muestra, formando caminos de conducción (ya que la matriz es aislante), que aumentan cuantitativamente al aumentar la carga de refuerzo de CNF. Estos resultados permitirían el uso de estos materiales compuestos en aplicaciones industriales según la *Figura 2.14*, donde se representan las posibles aplicaciones de estos compuestos en función de su resistividad eléctrica.



*Figura 4.98. Logaritmo de la resistividad volumétrica del material compuesto frente al porcentaje en peso de CNF.*

De la *Figura 4.98* se desprende que la resistividad se reduce drásticamente al aumentar la proporción en peso de CNF, por lo que el umbral de percolación (a la vista de la gráfica) se supera aproximadamente con un 0.7% en peso de CNF.

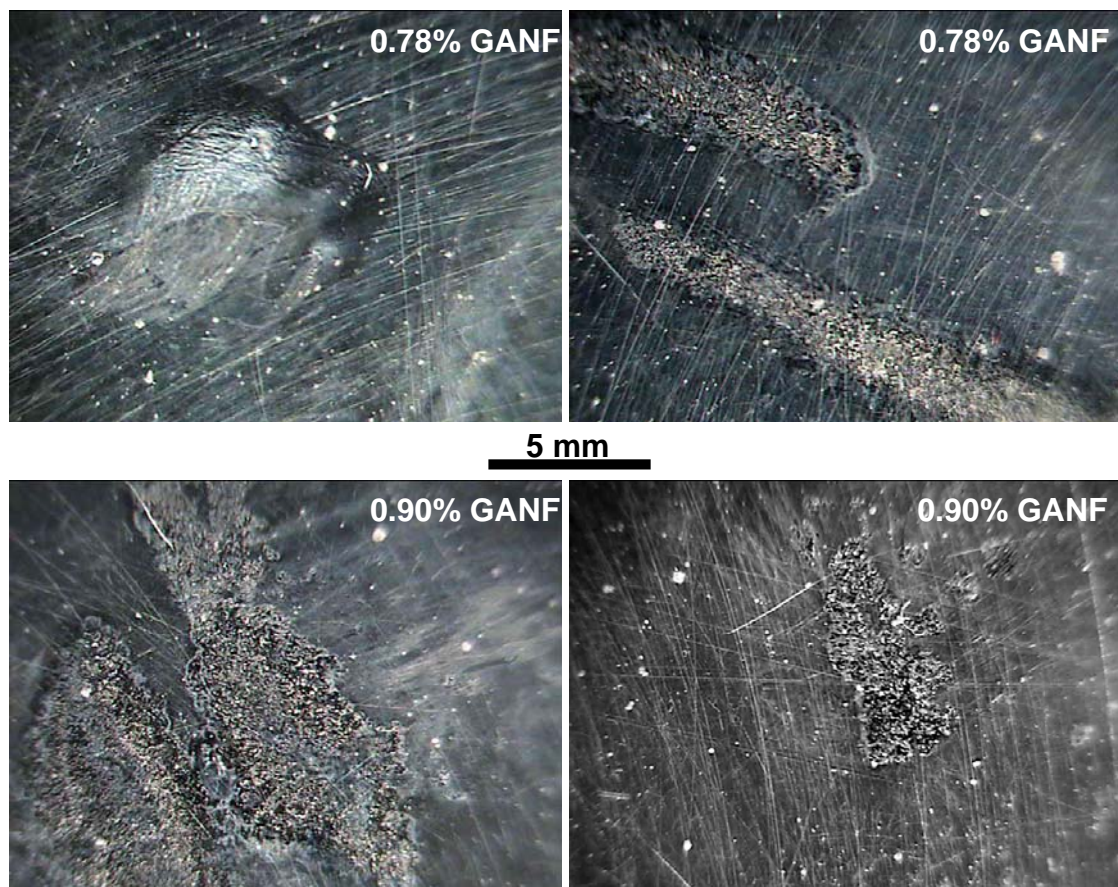
El material compuesto SMC LP con un contenido del 1.36% de CNF mantiene un compromiso adecuado entre propiedades mecánicas y propiedades eléctricas que le hacen apto para diversas aplicaciones industriales, como es el pintado electrostático. Con sólo un 0.78% de CNF dicho material compuesto ya es apto para aplicaciones de disipación electrostática.

#### **4.4.2.6 Caracterización microestructural**

Para poder explicar los resultados obtenidos, tanto en los ensayos mecánicos como de resistividad eléctrica, se llevó a cabo la caracterización microestructural de los materiales compuestos. Se utilizó Microscopía Óptica para el estudio de las superficies

de las placas. Por otro lado, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se estudiaron las superficies de fractura de las piezas tras el ensayo Charpy de resistencia al impacto.

La *Figura 4.99* muestra imágenes de distintos puntos de las placas 1 y 2, que están cargadas con 0.78 y 0.90% en peso de GANF respectivamente, sin adición de dispersantes. En ellas se observan agrupamientos superficiales de  $\text{CaCO}_3$  con nanofibras de carbono. Esto indica una mala dispersión de los componentes durante el proceso de mezcla o moldeo debido a un deficiente mojado de la fibra de vidrio por los componentes. La presión durante el proceso de moldeo produce el deslizamiento del prepeg por el interior del molde, y si este desplazamiento no es uniforme se producen agregados que en ocasiones se encontrarán en la superficie de la pieza terminada.



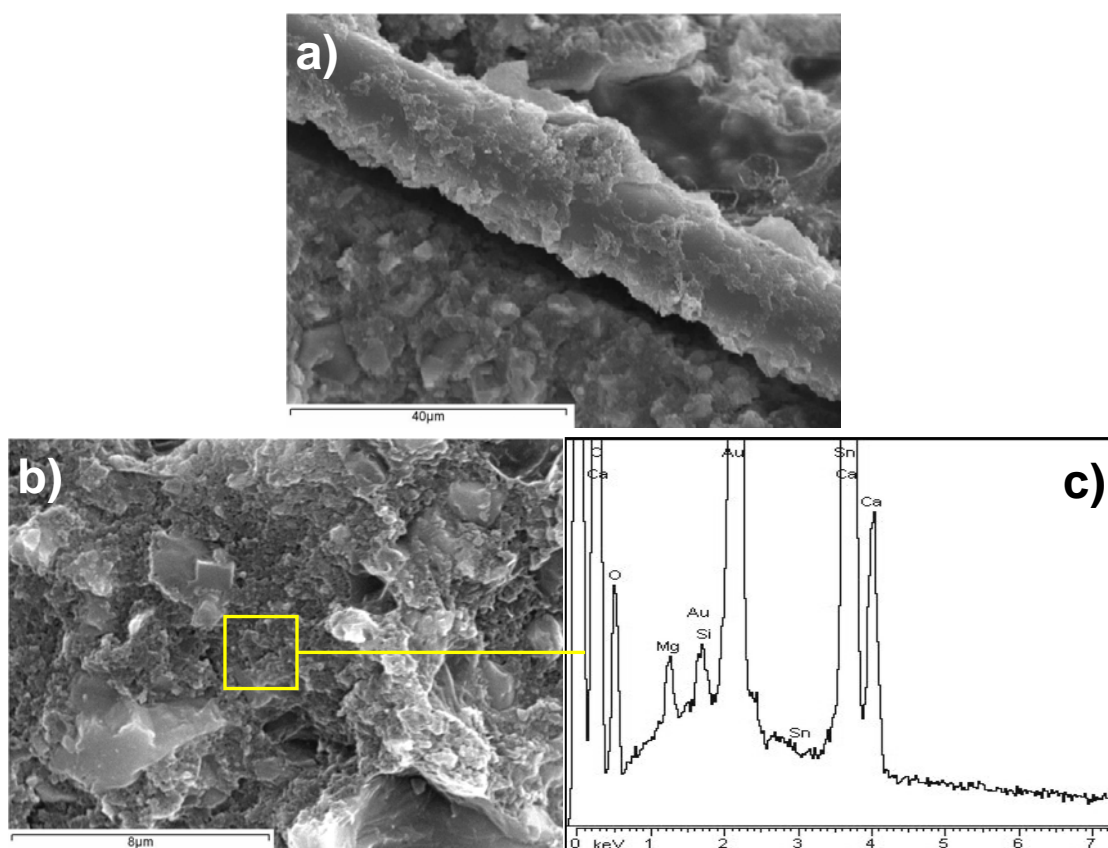
*Figura 4.99. Imágenes de microscopía óptica de defectos de la superficie de las placas de SMC LP cargadas con 0.78 y 0.90% de GANF (Placas 1 y 2).*

Estos agregados e irregularidades producen lecturas mayores de resistividad superficial, como se ha podido comprobar en el apartado anterior. Esta afirmación se comprueba por el hecho de que las medidas más altas de resistividad se producen en sectores donde



se encuentran estos agregados, mientras que los que muestran un aspecto más uniforme presentan menor resistividad.

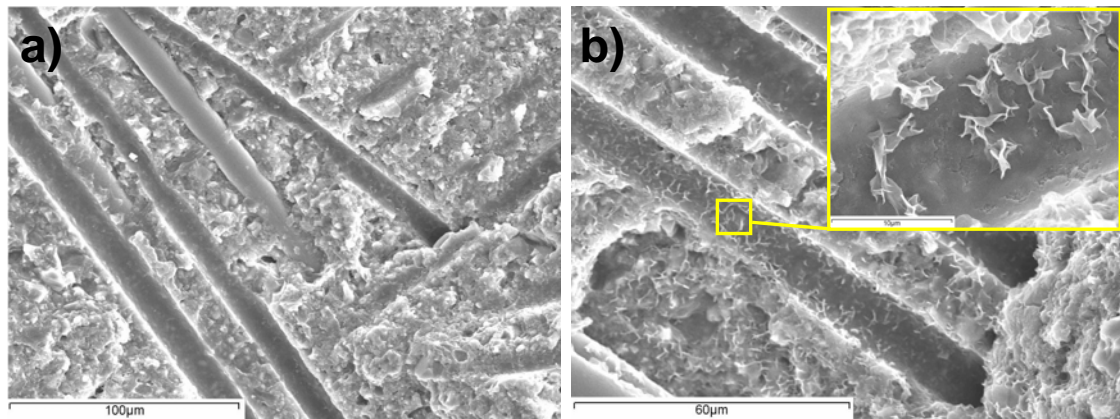
La *Figura 4.100* muestra dos imágenes SEM de la superficie de fractura del material SMC LP cargado con 0.78% de GANF. En la *Figura 4.100a)* la insuficiente adhesión entre la fibra de vidrio y la matriz, lo que explica los menores resultado obtenidos en los ensayos mecánicos. En la *Figura 4.100b)* se puede apreciar el aspecto de un agregado similar a los observados en la superficie de las placas 1A y 1B. El análisis EDX del mismo (*Figura 4.100c)* muestra la presencia de gran cantidad de Ca y C correspondientes al  $\text{CaCO}_3$  de la pasta madre, las nanofibras de carbono y la matriz. En cambio, hay poca cantidad de Si (perteneciente a la fibra de vidrio) en comparación con lo que debería aparecer si el mezclado fuera homogéneo.



*Figura 4.100. Imágenes SEM de la superficie de fractura del material compuesto SMC LP cargado con 0.78% de GANF y análisis EDX (c) del recuadro marcado.*

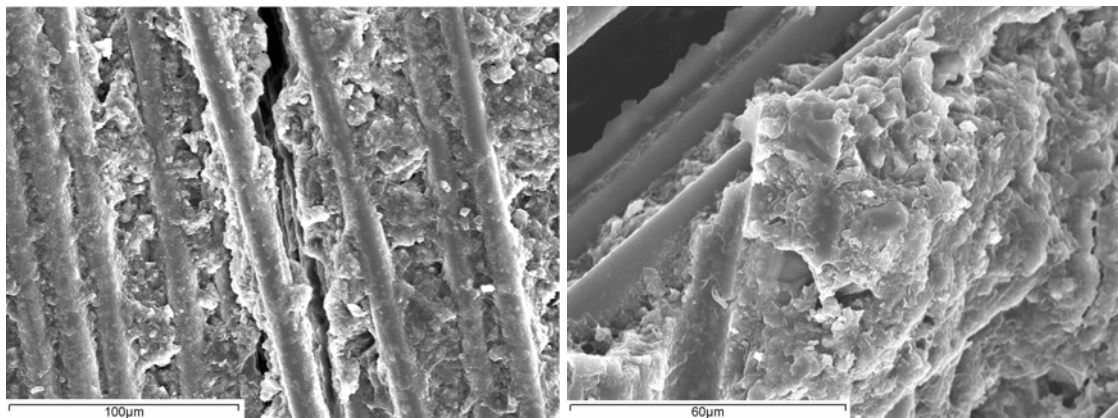
La *Figura 4.101* muestra tres imágenes SEM de la superficie de fractura del material SMC LP cargado con 0.90% de GANF. En la *Figura 4.101a)* se puede apreciar que, si bien aparecen marcas de pull-out, se observan fibras de vidrio perfectamente unidas a la matriz. Este hecho provocará una mejora de las propiedades mecánicas respecto al

material compuesto cargado con 0.78% de GANF, como se ha comprobado en apartados anteriores. En la imagen de la *Figura 4.101b*) se observa cierta deformación plástica de la matriz polimérica (detalle en inset *Figura 4.101b*). Esta deformación se produce debido a la adhesión fibra/matriz, lo que también mejorará las propiedades mecánicas.



*Figura 4.101. Imágenes SEM de la superficie de fractura del material compuesto SMC LP cargado con 0.90% de GANF.*

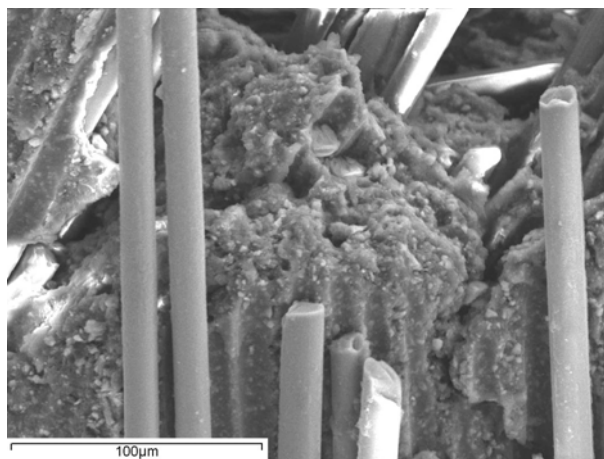
La *Figura 4.102* muestra dos imágenes SEM del material compuesto SMC LP cargado con un 0.90% en peso de GANF, en el que se ha usado dispersante BYK-9077 en su fabricación. En las imágenes se aprecia, respecto al SMC LP equivalente sin dispersante, la casi total desaparición de marcas de pull-out y una mejor unión matriz/refuerzo, lo que redundará en una mejora de las propiedades mecánicas.



*Figura 4.102. Imágenes SEM de la superficie de fractura del material compuesto SMC LP cargado con 0.90% de GANF y dispersante BYK-9077.*

La *Figura 4.103* muestra una imagen SEM del material compuesto SMC LP cargado con un 1.36% en peso de GANF, en el que se ha usado dispersante BYK-9077 en su fabricación. Se puede observar en la imagen una mayor descohesión que en el caso del

material compuesto con solo 0.9% de GANF a pesar del uso de dispersante. La presencia de una mayor cantidad de CNF produce peor dispersión por la matriz, por lo que se produce una merma en las propiedades mecánicas al tiempo que aumenta la conductividad del compuesto.



*Figura 4.103. Imagen SEM de la superficie de fractura del material compuesto SMC LP cargado con 1.36% de GANF y dispersante BYK-9077.*

Por lo tanto, la técnica SMC Low Profile, permite la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica con propiedades mecánicas aceptables, aunque el incremento en el porcentaje de refuerzo será el responsable de un aumento drástico de la viscosidad. Esta viscosidad será responsable a su vez de una peor dispersión de los componentes en la matriz. Como resultado de la falta de dispersión, la adhesión fibra/matriz será más débil, reduciendo, por ende, las propiedades mecánicas del material compuesto. Este hecho podrá ser minimizado con la utilización de aditivos dispersantes, que generarían una mejor dispersión de la carga en la matriz disminuyendo cuantitativamente la generación de cluster o agrupamientos de refuerzo. Sin embargo, esta solución parece ser parcial, ya que, cuando la carga de CNF aumenta hasta un cierto valor, los resultados ya no son los esperados y de nuevo disminuyen las propiedades mecánicas. Desde el punto de vista de la conductividad eléctrica habrá que adoptar un compromiso entre el grado de dispersión (y por tanto propiedades mecánicas) y el porcentaje mínimo de carga de CNF que asegure los caminos de conducción que minimicen los valores de resistividad eléctrica, siempre teniendo en cuenta la viabilidad económica del proceso.

## 4.5 Estudio del material compuesto obtenido por inyección RTM

### 4.5.1 Estudio macroestructural y defectología

Para la fabricación de los materiales compuestos estudiados en este apartado se debieron realizar múltiples pruebas con el fin de ajustar los parámetros de funcionamiento del equipo utilizado, así como aprender el manejo del mismo.

Debido a la variabilidad de las condiciones ambientales de la primera ubicación del equipo, se debió probar con distintos porcentajes de catalizador, de forma que el tiempo de gel se mantuviera lo más constante posible independientemente de la temperatura ambiente. El resultado de estas pruebas fue bastante diverso apareciendo defectos en muchas de las placas fabricadas. Las *Figuras 4.104 a 4.107* muestran algunos de esos defectos. En ellas se aprecian defectos como faltas de llenado, porosidad o curado excesivamente rápido, con el consiguiente calentamiento y rotura de la pieza.



*Figura 4.104. Detalle de placa RTM con falta de mojado y defecto en el curado.*



*Figura 4.105. Rotura de placa RTM por exceso de catalizador.*



*Figura 4.106. Detalle de placa RTM con falta de mojado.*

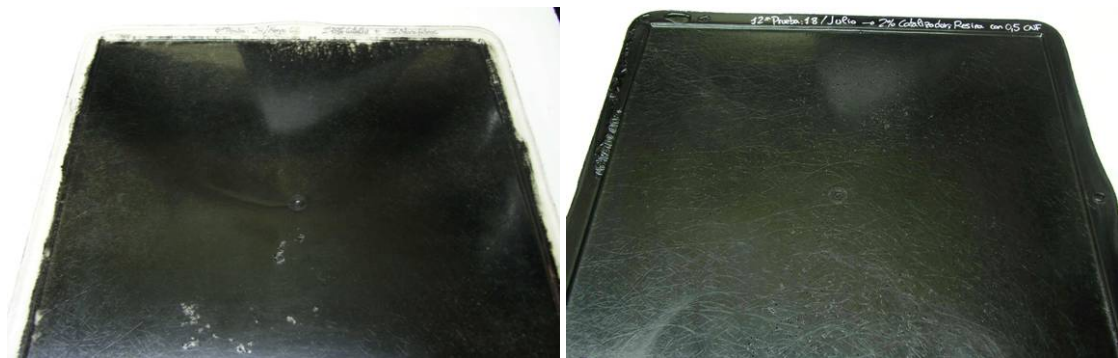


*Figura 4.107. Rotura de placa RTM con porosidad y falta de mojado.*

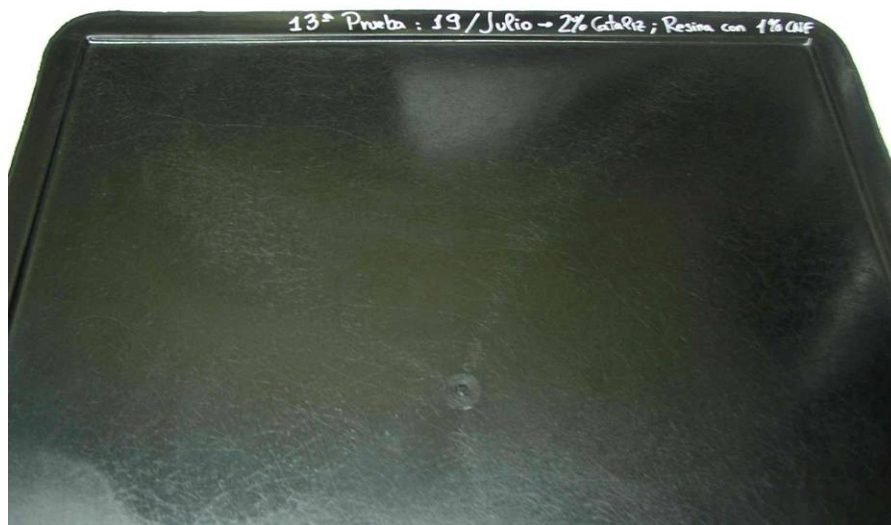


Posteriormente se trasladó el equipo a una ubicación estable y de condiciones ambientales uniformes y controladas, y se probaron distintas condiciones de inyección, variando la presión de inyección, el vacío en el interior del molde y se ajustó el porcentaje de catalizador a las nuevas condiciones.

A partir de este momento se obtuvieron placas más uniformes (*Figura 4.108*), aunque con pequeños defectos, hasta conseguir que las placas tuvieran un acabado perfecto en ambas caras (*Figura 4.109*).



*Figura 4.108. Vista general de dos placas de RTM con pequeños defectos de porosidad.*



*Figura 4.109. Placa RTM con acabado uniforme y sin defectos visibles.*

#### **4.5.2 Caracterización mecánica de los materiales compuestos RTM**

Una vez que se optimizaron todos los parámetros del proceso se empezaron a fabricar todas las composiciones y grados de refuerzo previstos para el presente estudio. Después de endurecer se retiraron las piezas del molde y se dejaron terminar de curar a

temperatura ambiente. Posteriormente se marcaron las probetas, se mecanizaron con una cortadora de disco de diamante y realizaron ensayos de flexión a tres puntos y tracción uniaxial.

#### 4.5.2.1 Ensayo de flexión a tres puntos

Se realizó ensayo de flexión a tres puntos a las probetas obtenidas de las placas de todas las composiciones estudiadas. Los resultados obtenidos se encuentran reflejados en las Figuras 4.110 y 4.111.

La Figura 4.110 muestra los resultados de tensión máxima a flexión obtenidos, diferenciando los tres tipos de materiales estudiados. En color verde se muestran los valores de las placas que no contienen nanofibras de carbono y se aprecia la clara influencia de la cantidad de refuerzo de fibra de vidrio al pasar de 2 a 3 capas de Unifilo. Con la adición de sólo una capa más de fibra de vidrio se aumenta en un 42% el valor de la tensión máxima a flexión.

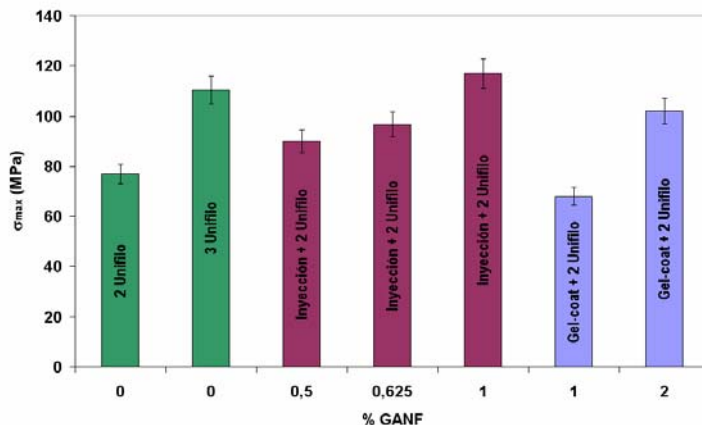


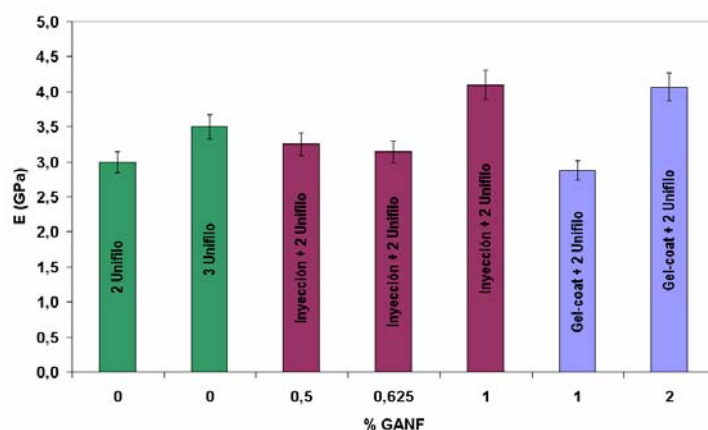
Figura 4.110. Resultados de tensión máxima a flexión de todos los materiales RTM preparados.

Cuando la matriz inyectada del material compuesto preparado por RTM es una mezcla de resina y GANF produce un efecto de reforzamiento generalizado para todas las composiciones de GANF estudiadas, respecto a la placa que no contenía nanofibras de carbono. Se observa un incremento paulatino de la tensión máxima a flexión soportada por el material al aumentar la cantidad de GANF presente en el material. Por tanto, en este caso sí se produce una mejora de las propiedades mecánicas producida por la presencia de GANF. Este hecho se debe, con toda probabilidad al proceso de inyección

de las nanofibras junto con la resina que produce una buena adhesión entre los refuerzos presentes y la matriz.

Este reforzamiento, en cambio, no se produce cuando las nanofibras de carbono se aplican a modo de gel-coat sobre el molde antes de realizar la inyección. Se puede observar en la gráfica que la muestra con el gel-coat con un 1% de GANF (en color azul) se encuentra por debajo de la referencia de resina y 2 capas de Unifilo. Este valor de referencia sí que es superado cuando la capa de gel-coat contiene un 2% en peso de GANF, lo que lleva a pensar que con las modificaciones oportunas en el equipo para inyectar resina con un porcentaje mayor al 1%, se podrían mejorar aún más las propiedades mecánicas con la posibilidad de conductividad eléctrica.

La *Figura 4.111* muestra los resultados de módulo de elasticidad a flexión obtenidos en el ensayo de flexión a tres puntos para todos los materiales compuestos RTM preparados.



*Figura 4.111. Resultados de módulo de elasticidad a flexión de todos los materiales RTM preparados.*

Los módulos de todos los materiales de RTM estudiados siguen la misma tendencia que se encontró en los valores de tensión máxima a flexión. Se produce un aumento del módulo al aumentar la cantidad de fibra de vidrio y, de la misma forma, aumenta el módulo al aumentar la cantidad de GANF (tanto por inyección como en gel-coat) a igualdad de capas de fibra de vidrio.

#### 4.5.2.2 Ensayo de tracción uniaxial

Las Figuras 4.112 y 4.113 muestran los resultados que se han obtenido del ensayo de tracción uniaxial de las probetas mecanizadas a partir de las placas de material compuesto RTM preparadas.

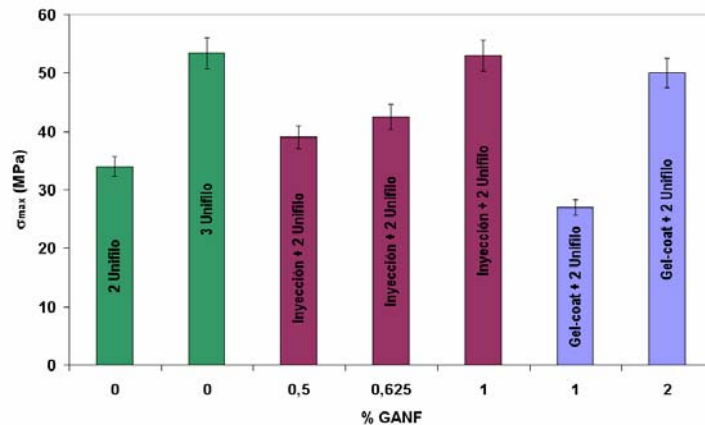


Figura 4.112. Resultados de tensión máxima a tracción de todos los materiales RTM preparados.

Como se puede apreciar en la gráfica de la Figura 4.112 la tendencia de todas las composiciones preparadas por RTM es similar a la vista anteriormente en el ensayo de flexión. En las dos composiciones sin nanofibra de carbono de nuevo se encuentra una importante mejora en la tensión máxima soportada, al añadir la tercera capa de fibra de vidrio. Las probetas en las que la CNF se introdujo por inyección también muestran un progresivo aumento de la tensión máxima al incrementarse el porcentaje de GANF presente en la matriz, estando todas las composiciones por encima de la muestra de referencia (resina + 2 capas de Unifilo). Cuando las nanofibras de carbono se aplican como gel-coat, el valor de tensión máxima de referencia sólo se supera con el gel-coat con un 2% en peso de GANF, al igual que en los resultados de flexión expuestos anteriormente.

En la Figura 4.113 se representan los valores de módulo de Young obtenidos para los materiales compuestos fabricados por RTM. De nuevo se repiten las mismas tendencias vistas con anterioridad, tanto en el módulo de elasticidad a flexión como en los valores de tensión máxima a tracción. En todos los casos, excepto cuando las nanofibras se aplican en forma de gel-coat, se produce un aumento del módulo al aumentar la cantidad de refuerzo presente.

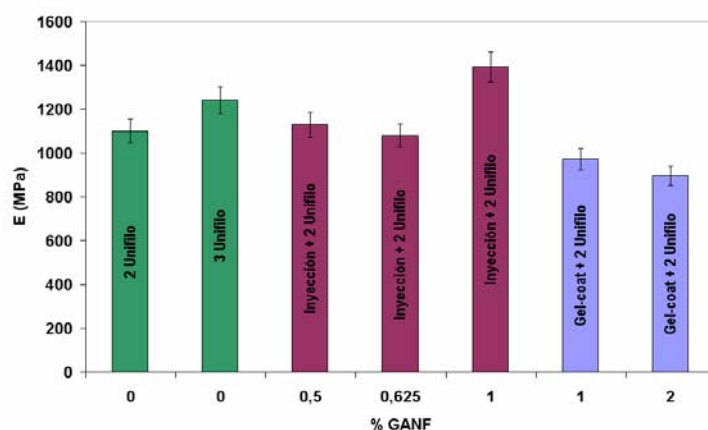


Figura 4.113. Resultados de módulo de Young obtenido del ensayo de tracción de todos los materiales RTM preparados.

#### 4.5.2.3 Comparación de propiedades mecánicas entre los materiales compuestos obtenidos por el proceso RTM y laminado manual

Con el fin de poder comparar los resultados de propiedades mecánicas entre los métodos de fabricación de laminados estudiados en este trabajo (RTM y laminado manual), se representan en las Figura 4.114 y 4.115 los resultados de tensión máxima a flexión frente al gramaje ( $\text{g/m}^2$ ) de los laminados estudiados en el apartado 4.3 de este capítulo y los obtenidos por RTM para concentraciones de GANF de 0 y 1%.

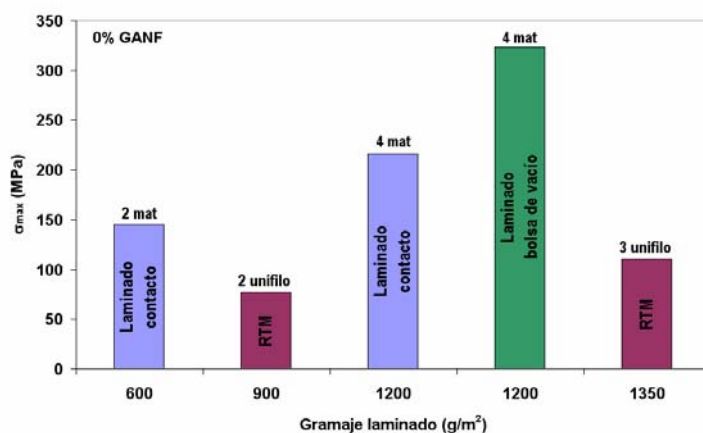
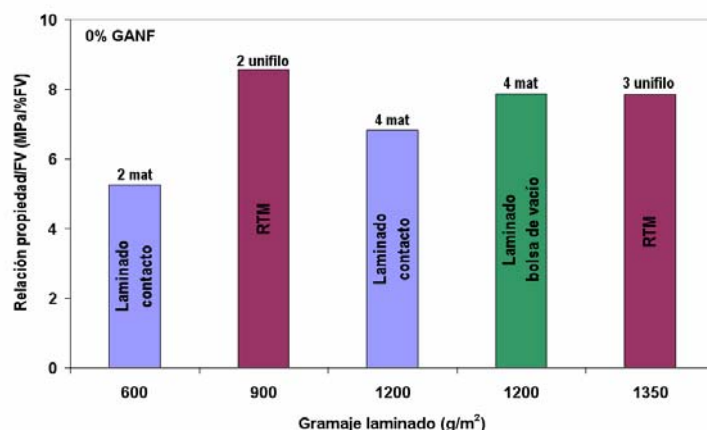


Figura 4.114. Representación de los valores de tensión máxima a flexión de los laminados fabricados en función del gramaje de fibra de vidrio que contienen.

En la gráfica de la Figura 4.114 se representan los valores de tensión máxima a flexión de los laminados, en función del gramaje de fibra de vidrio presente en el material compuesto, sin presencia de nanofibras de carbono. Se puede observar cómo aumenta el valor de la tensión máxima a flexión a medida que aumenta la cantidad de fibra de

vidrio presente. También se observa cómo aumenta la tensión máxima para un mismo gramaje al variar el método de fabricación, de método de contacto a bolsa de vacío. El problema surge al observar los resultados de los materiales compuestos RTM. Estos resultan ser mucho más bajos, cuando se supone un método más avanzado que los otros dos con los que se compara. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el método RTM produce una pieza de unas dimensiones y espesor definidos y calibrados, independientemente de la cantidad de refuerzo que se añada. Este hecho llevó a pensar en la cantidad real de refuerzo presente en el material.

Se realizó una calcinación de los materiales RTM de la misma forma que se realizó anteriormente y se obtuvo que la placa de RTM reforzada con dos capas de Unifilo tiene un 9% en peso de fibra de vidrio y la de tres capas de refuerzo un 14%. Con estos resultados se rehizo la gráfica anterior para normalizar los resultados. Así, se obtuvo la gráfica mostrada en la *Figura 4.115*, en la que se representa en función del gramaje de fibra de vidrio y método de fabricación, los MPa que aporta cada fracción de porcentaje de refuerzo.



*Figura 4.115. Representación de la parte de tensión máxima a flexión de los laminados fabricados que aporta cada fracción de refuerzo en función del gramaje de fibra de vidrio que contienen.*

A la vista de estos datos se puede concluir que el método RTM es el que produce unos mejores resultados en cuanto a efectividad del refuerzo. Este hecho se debe a que la presión con la que se inyecta la resina en el método RTM produce una adhesión más efectiva entre la matriz y el refuerzo.

Para el caso en el que las nanofibras de carbono están presentes como refuerzo junto con la fibra de vidrio, se siguió el mismo procedimiento para evaluar una posible

sinergia entre ambos tipos de fibras. Los resultados obtenidos se encuentran representados en las Figuras 4.116 y 4.117.

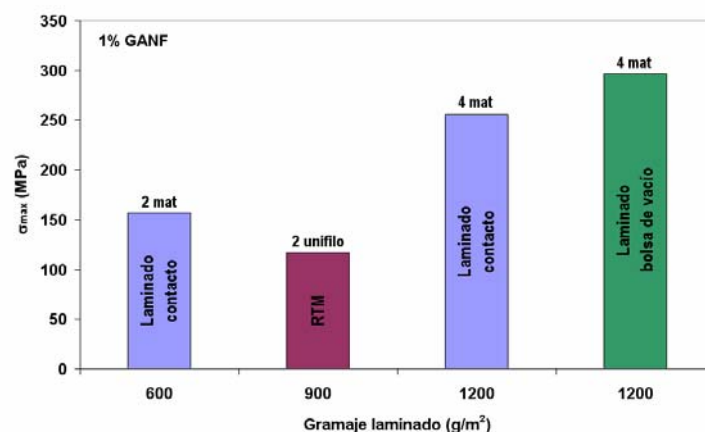


Figura 4.116. Representación de los valores de tensión máxima a flexión de los laminados fabricados en función del gramaje de fibra de vidrio que contienen.

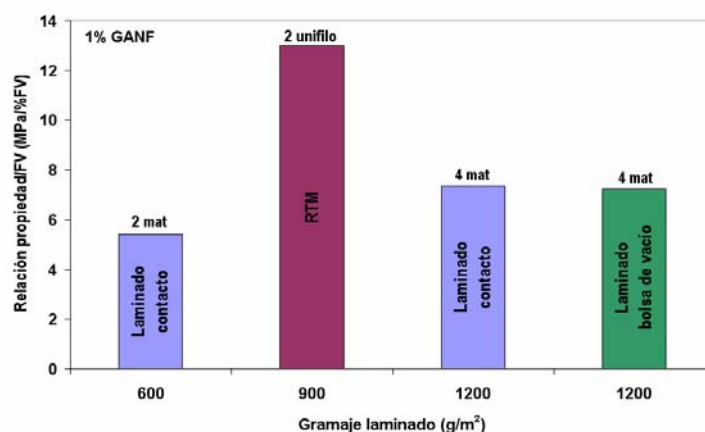


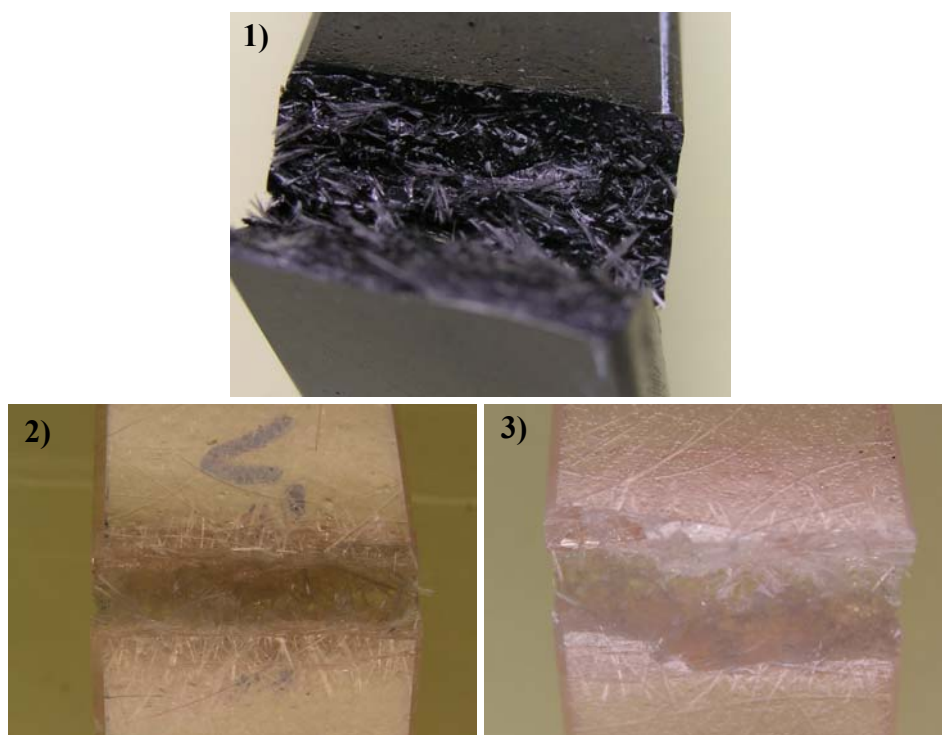
Figura 4.117. Representación de la parte de tensión máxima a flexión de los laminados fabricados que aporta cada fracción de refuerzo en función del gramaje de fibra de vidrio que contienen.

Como se puede observar en las dos gráficas de las Figuras 4.116 y 4.117 el caso es el mismo que cuando no hay GANF presente en la matriz, con la salvedad de una importante mejora de la resistencia “específica” del material compuesto RTM, con toda probabilidad resultado de la acción conjunta de ambos tipos de refuerzo. Por tanto, en vista de estos resultados, se ha encontrado un efecto reforzante importante de las nanofibras de carbono al mejorar el grado de mojado fibra/matriz respecto a otro tipo de materiales compuestos.



#### 4.5.2.4. Análisis de superficies de fractura.

Para poder explicar los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos, se llevo a cabo la caracterización microestructural de los materiales compuestos mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las superficies de fractura de las piezas, tras el ensayo de flexión a tres puntos a temperatura ambiente (*Figura 4.118*).

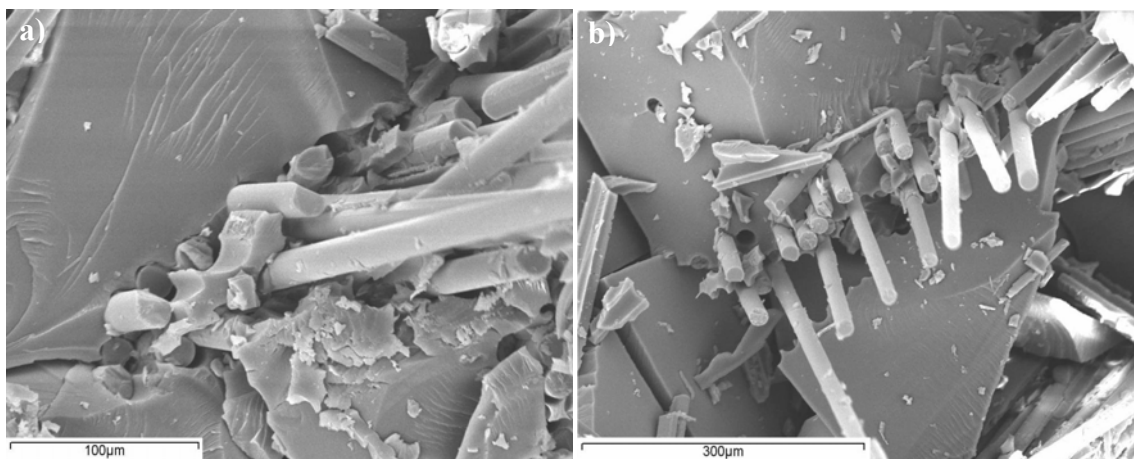


*Figura 4.118. Imágenes macroestructurales de las probetas ensayadas bajo flexión a tres puntos: 1) probeta con nanofibra de carbono, 2) probeta con tres capas de Unifilo, 3) probeta con dos capas de Unifilo.*

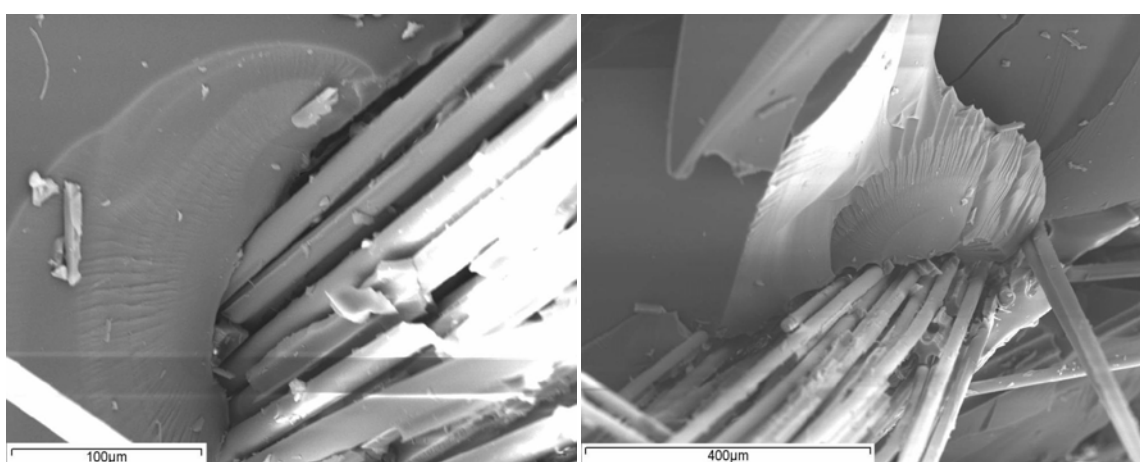
Con el sistema de producción RTM se obtuvieron unas piezas con unas dimensiones y espesor bien definido y calibrado, independientemente de la cantidad de refuerzo utilizado. Además, este proceso facilita la formación de una interfase bien definida entre el refuerzo y la resina, la cual será la responsable de una buena transmisión de la carga entre ambas y por consiguiente de unas óptimas propiedades mecánicas.

En las imágenes tomadas por el SEM de las muestras correspondientes a las probetas de dos y tres capas de Unifilo (*Figuras 4.119 y 4.120*, respectivamente), se puede apreciar como existe una interfase bien definida, la cual rodea perfectamente a la fibra de vidrio.





*Figura 4.119. Imagen SEM de la probeta de material compuesto reforzado con dos capas de Unifilo.*

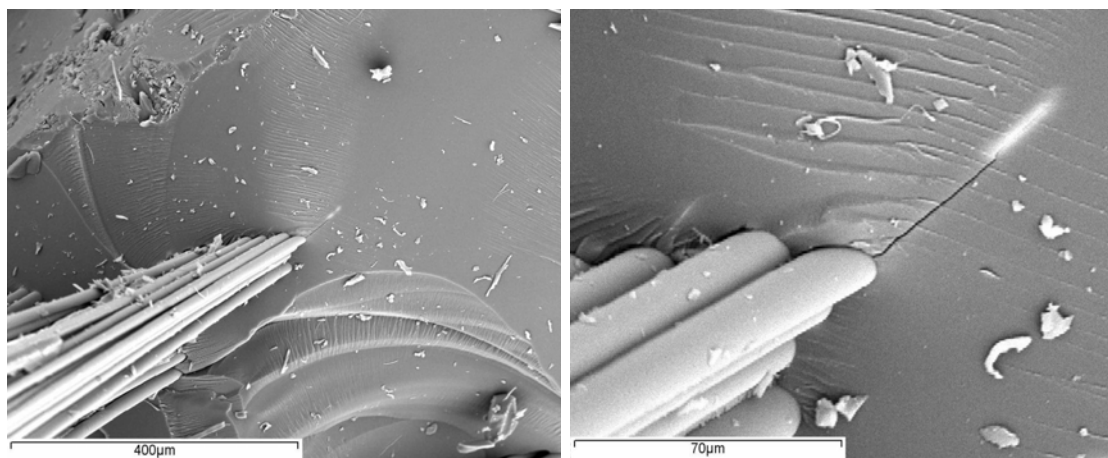


*Figura 4.120. Imagen SEM de la probeta de material compuesto reforzado con tres capas de Unifilo.*

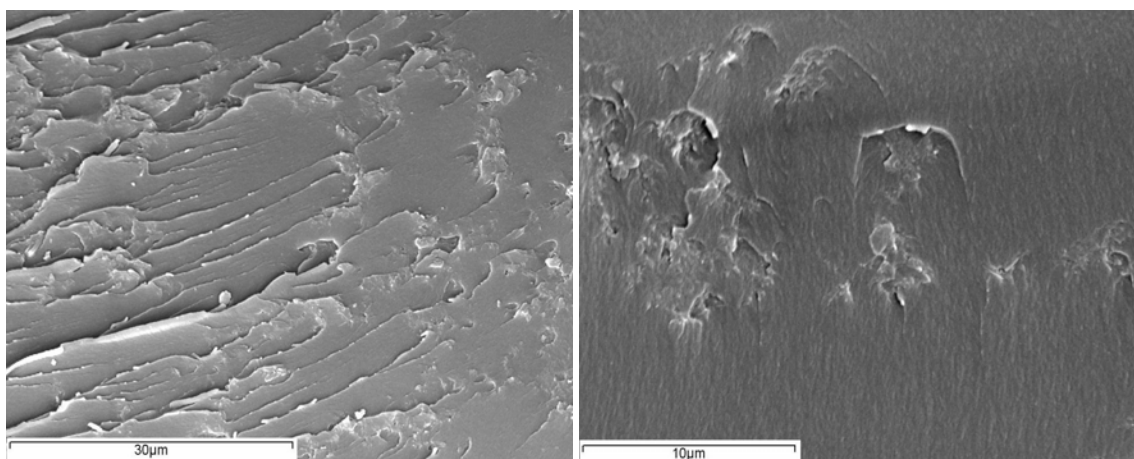
Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados únicamente con fibra de vidrio poseen unas líneas de avance de grietas muy características, las cuales se propagan entre los refuerzos. Una vez que la línea de avance llega a la interfase entre la resina y el refuerzo, la grieta se detiene hasta que, o bien la fibra de vidrio no es capaz de soportar mas tensión, produciéndose su fractura, o hasta que la interfase cede produciéndose el denominado fenómeno “pull out” (*Figura 4.119b*) o hasta que encuentra una zona vulnerable y es capaz de rodear el refuerzo (*Figura 4.121*).

Al añadirle nanofibra de carbono a la resina de inyección lo primero de lo que se aprecia es que existen zonas de rotura de la resina que poseen una mayor rugosidad (*Figura 4.122*). Esto es provocado por la presencia de nanofibra de carbono, que debido a su alta superficie específica no se dispersa de forma homogénea en la resina sino que tiende a acumularse formando clusters, que frenan el avance de grieta, como se puede observar en la *Figura 4.122b*. Este reforzamiento de la resina, provocado por la adición

de la nanofibra de carbono, es la responsable de la mejora mecánica que se ha podido observar en los ensayos mecánicos tanto de tracción como de flexión.



*Figura 4.121. A la izquierda una imagen SEM de la superficie de fractura, y a su derecha un detalle de la interfase refuerzo resina.*



*Figura 4.122. Imagen SEM de dos zonas de rotura con presencia de nanofibras en forma de cluster.*

No obstante la mejora mecánica obtenida no puede haberse generado solo por la presencia de los cluster de nanofibra de carbono en la resina. Por ello se debe observar con más detenimiento las zonas de fractura en las cuales sobresalían mechas de fibra de vidrio. En ellos se puede apreciar como con la adición de CNF se había producido una aparente mejoría en la adhesión entre la matriz y el refuerzo, produciendo una mayor transmisión de la carga aplicada entre la resina y el refuerzo, y por ello se había producido una disminución de las marcas pull-out en dichas zonas de fractura, así como presencia de secciones transversales del refuerzo (*Figura 4.123*). Este hecho indica que la transferencia de carga a través de las fibras ha sido efectiva, dando lugar a un aumento de los valores de tensión máxima obtenidos en los ensayos mecánicos.

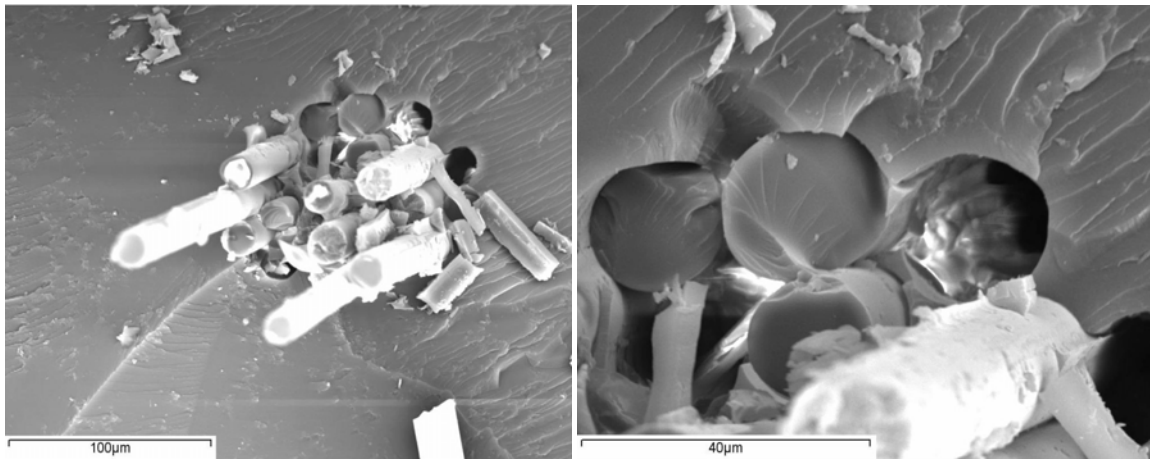


Figura 4.123. Imagen SEM de una zona de rotura a diferentes aumentos, en la cual se observa la rotura del refuerzo para una probeta con nanofibra de carbono.

#### 4.5.3 Medidas de resistividad eléctrica volumétrica y superficial

Se ha realizado la medida de la resistividad eléctrica volumétrica de todas las placas de RTM en las que las nanofibras de carbono han sido inyectadas junto con la resina. Por otro lado, se midió la resistividad eléctrica superficial de las placas en las que las nanofibras de carbono se aplicaron en forma de gel-coat previamente a la inyección. Todos estos resultados están reflejados en la Figura 4.124, en la que se representa el logaritmo de la resistividad frente al porcentaje de GANF.

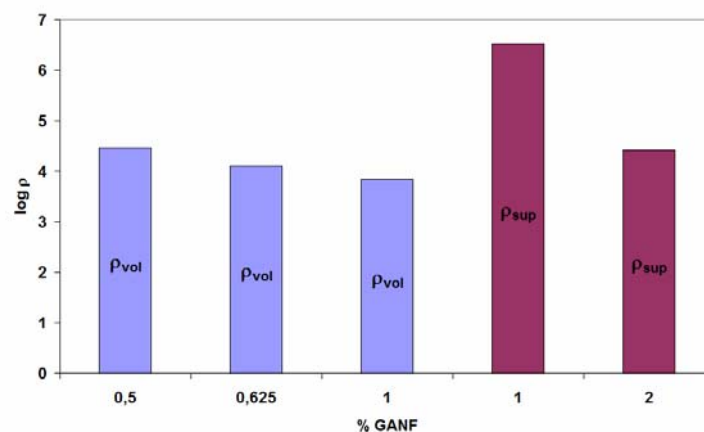
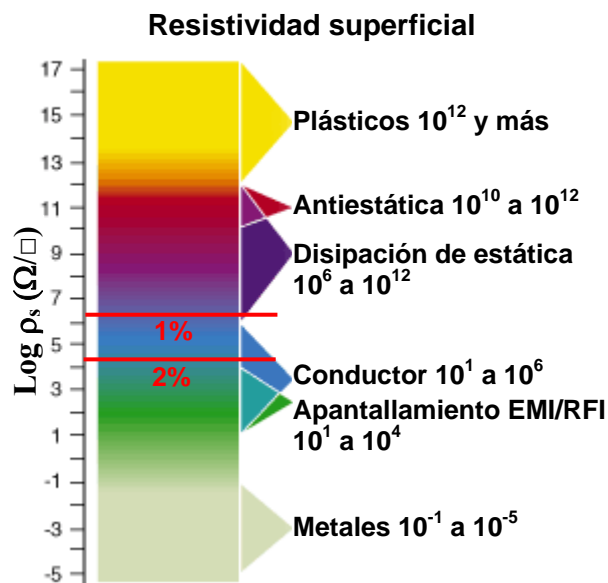


Figura 4.124. Logaritmo de la resistividad eléctrica volumétrica y superficial frente al % de GANF de los materiales compuestos RTM preparados.

Como se puede apreciar en la Figura 4.124, los materiales compuestos RTM en los que las nanofibras de carbono se introdujeron mediante inyección junto con la resina (color azul) presentan unos valores de resistividad eléctrica volumétrica bajos, al mismo

tiempo que se produce una disminución progresiva de los mismos al aumentar la cantidad de GANF presente. Estos valores indican una buena dispersión de las nanofibras de carbono en la matriz, posibilitando la aparición de redes de conducción en el interior del material compuesto. Estos valores, unidos a las óptimas propiedades mecánicas descritas anteriormente, habilitan a este tipo de material compuesto para futuras aplicaciones industriales en las que se necesite conductividad eléctrica junto con resistencia mecánica, unido a un peso reducido.

En el caso de la resistividad eléctrica superficial, los materiales presentan unos resultados satisfactorios que los hacen aptos para aplicaciones de disipación electrostática (en el caso del gel-coat con un 1% en peso de GANF), o donde sea necesaria conductividad (para el gel-coat con un 2% de GANF), como se puede ver en esquema de la *Figura 4.125*, en el que se representa la clasificación de los materiales en función de la resistividad eléctrica superficial. En rojo se encuentran marcados los dos materiales compuestos estudiados en este apartado.



*Figura 4.125. Aplicaciones de los materiales en función de su resistividad eléctrica superficial.*



## **5. DESARROLLO DE PROTOTIPOS**

Dada la orientación hacia aplicaciones industriales de esta Tesis Doctoral, se ha decidido finalizar el trabajo en ella incluido, con el desarrollo de prototipos similares a los que se podrán realizar cuando los resultados obtenidos se pongan en práctica. Para ello se han buscado dos modelos de piezas de distintos tamaños y usos.

La primera de ellas es una pieza equivalente a la mitad de una proa que configura la carcasa externa de un proyectil. Esta pieza presenta una forma curva, semejante a un semicono (*Figura 5.1*).

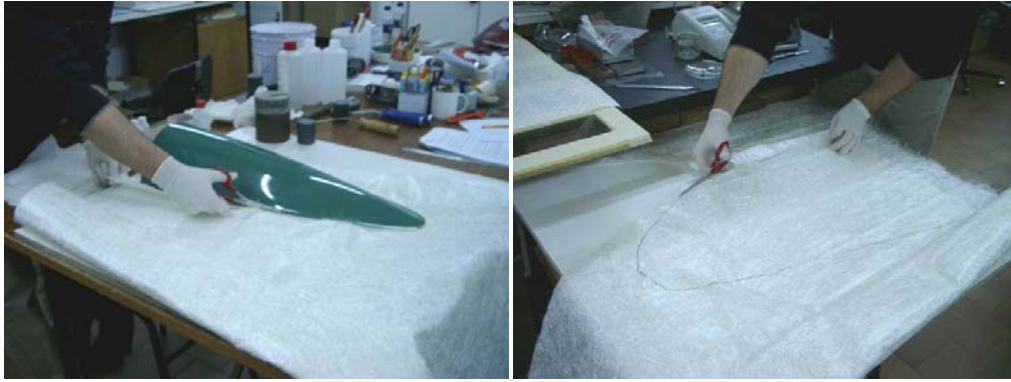


*Figura 5.1. Pieza utilizada como modelo para la elaboración del primer prototipo.*

Para realizar esta pieza, en primer lugar se preparó un molde de la misma. Para ello se utilizó un sistema de fabricación de moldes rápidos de alto rendimiento denominado *Crystic Tooling System* (Plastiform S.A.). Por este método se pueden obtener moldes rápidamente a partir de cualquier tipo de modelo original. En este caso, como el acabado de la pieza modelo era excelente, no fue necesario ningún tratamiento previo a la fabricación del molde.

Los pasos seguidos para fabricar el molde fueron los siguientes:

1. En primer lugar se cortaron los patrones de fibra de vidrio (5 capas de mat de hilos cortados de  $450 \text{ g/m}^2$ ) que se iban a utilizar (*Figura 5.2*).



*Figura 5.2. Corte de la preforma de fibra de vidrio para utilizar durante el proceso.*

2. Aplicación de un limpiador de superficies (LML-12, Plastiform S.A.), un sellador (LP PC-100, Plastiform S.A.) y varias capas de desmoldeante semipermanente (LP PD-100, Plastiform S.A.), que permite varios desmoldeos por cada aplicación y produce un excelente acabado en la pieza (*Figura 5.3*).



*Figura 5.3. Aplicación del desmoldeante a la pieza modelo.*

3. Aplicación de dos capas de Gel-coat (Crystic 14 PA, Plastiform S.A.), con brocha o rodillo, resistente al calor y agentes químicos (*Figura 5.4*). Esta capa será la parte externa del molde que se fabrica.



*Figura 5.4. Aplicación del gel-coat y resultado final tras la aplicación.*



4. Tras dejar curar el gel-coat durante 90 minutos, se lamina una primera capa de fibra de vidrio (mat de 450 g/m<sup>2</sup>) con resina viniléster (Crystic VE679 PA, Plastiform S.A.) utilizada habitualmente en el sector marino y de fabricación de moldes (*Figura 5.5*).



*Figura 5.5. Aplicación de la primera capa de fibra de vidrio con resina viniléster.*

5. Como paso final, tras aplicar un rodillo desaireador para evitar la presencia de burbujas, se añadieron otras 4 capas de fibra de vidrio (*Figura 5.6*), laminando esta vez con una resina de poliéster ortoftálica de bajo perfil (Crystic Fastlam 3000A, Plastiform S.A.). De nuevo, se debe aplicar el rodillo tras cada capa de fibra de vidrio añadida y se deja el molde listo para curar durante 24 horas (*Figura 5.7*).



*Figura 5.6. Aplicación de la resina de poliéster para el laminado de 4 capas de fibra de vidrio*



*Figura 5.7. Molde acabado y listo para curar.*

6. Tras 24 horas de curado a temperatura ambiente, ya se puede desmoldear la pieza, que necesitará únicamente un ligero mecanizado de los bordes de la misma para retirar el sobrante de fibra de vidrio (*Figura 5.8*). Para separar molde y pieza fabricada se utilizan cuñas de plástico o aire comprimido.



*Figura 5.8. Proceso de desmoldeo y pieza terminada a falta de mecanizado final.*

Una vez que el molde estuvo terminado, se procedió a fabricar la pieza. Esta primera pieza se realizó de forma que el exterior de la misma fuera conductor mientras que el interior únicamente fuera refuerzo mecánico. Para ello se aplicó un gel-coat conductor compuesto por resina Crystic 199 y un 3% en peso de GANF. La parte interior de refuerzo se fabricó con tres capas de mat de fibra de vidrio ( $300 \text{ g/m}^2$ ) y una capa de velo de superficie para mejorar el aspecto final, laminadas todas con resina Crystic 199. El esquema de la *Figura 5.9* muestra la distribución de los componentes en un hipotético corte transversal.



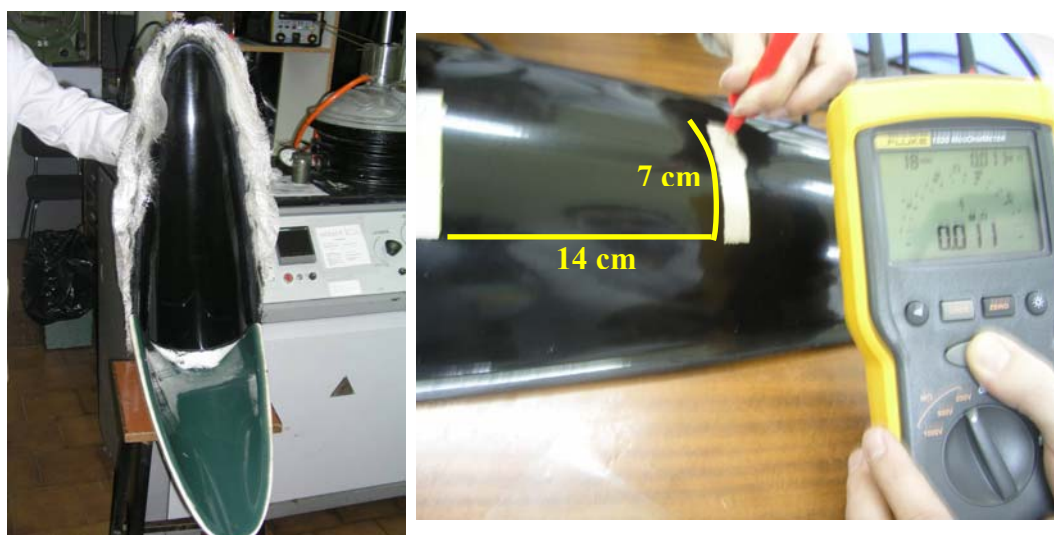
*Figura 5.9. Corte transversal del acabado de la pieza a fabricar.*

De esta forma, para fabricar la pieza, primero se aplicaron dos capas de gel-coat conductor. El gel-coat se dejó endurecer laminando posteriormente las tres capas de mat de fibra de vidrio y la resina, aplicando el rodillo desaireante a cada capa. Por último, se laminó un velo de superficie para mejorar el aspecto del interior de la pieza y disminuir el marcaje de la fibra de vidrio (*Figura 5.10*).



*Figura 5.10. Aspecto de la pieza que se fabrica, tras la aplicación del gel-coat conductor (izqda) y tras la finalización de la misma durante el curado (dcha).*

Una vez terminado el curado, se desmoldeó la pieza y se mecanizaron los bordes para retirar el sobrante de fibra de vidrio. Entonces se pintaron dos electrodos con pintura de plata coloidal para medir la resistividad superficial de la pieza (*Figura 5.11*).



*Figura 5.11. Pieza finalizada (izqda.) y medida de la resistividad superficial de la misma.*

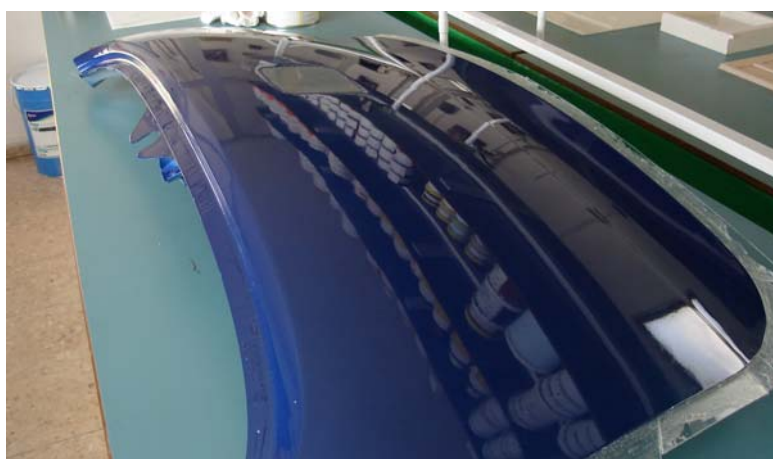
La medida de la resistividad superficial se realizó de la misma forma explicada en el Apartado 3.1.4 de esta memoria. El resultado obtenido fue de  $5.5 \cdot 10^3 \Omega/\square$ , valor que se encuentra en el rango de los plásticos conductores, como se puede ver en la *Figura 4.125*.

La segunda pieza que se realizó está más orientada a la industria del automóvil. Se trata de un portón trasero de un Seat Altea, modelo que actualmente se encuentra en producción, por lo tanto se puede considerar una pieza “real” (*Figura 5.12*).



*Figura 5.12. Portón utilizado como modelo*

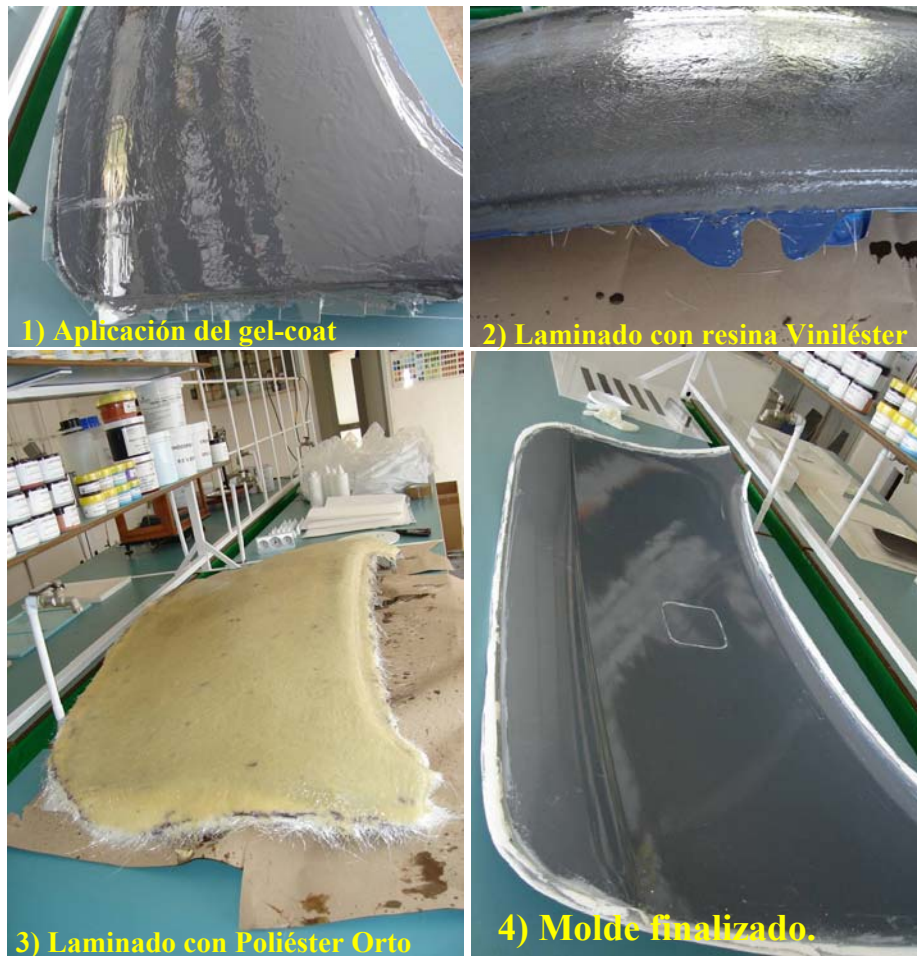
El portón, suministrado por el Grupo Antolín Ingeniería S.A. presentaba algunos desperfectos, por lo que se llevó a un taller de chapa y pintura para mejorar su superficie. También se cortó la puerta a la altura del cristal para facilitar su manejo, ya que sus dimensiones eran considerables (*Figura 5.13*).



*Figura 5.13. Aspecto del portón tras las reparaciones.*

En este caso, se siguió el mismo método que en la pieza anterior para obtener un molde viable de la pieza deseada. Únicamente se diferencian en el aumento de la cantidad de refuerzo de fibra de vidrio dada la envergadura del molde. Se utilizaron 5 capas de mat de fibra de vidrio de  $450 \text{ g/m}^2$ . La *Figura 5.14* muestra los pasos seguidos hasta la obtención del molde.





*Figura 5.14. Pasos seguidos para la fabricación del molde.*

Con el molde ya preparado se procedió a la fabricación del portón en material compuesto:

1. En primer lugar, después de aplicar el desmoldeante se aplicó la primera capa de gel-coat conductor compuesto por Crystic 199 y un 3% en peso de GANF (*Figura 5.15*).



*Figura 5.15. Primera capa de gel-coat aplicada sobre el molde.*

2. A continuación, se aplicó una segunda capa de gel-coat con un velo de superficie para evitar el marcaje de las fibras (*Figura 5.16*).



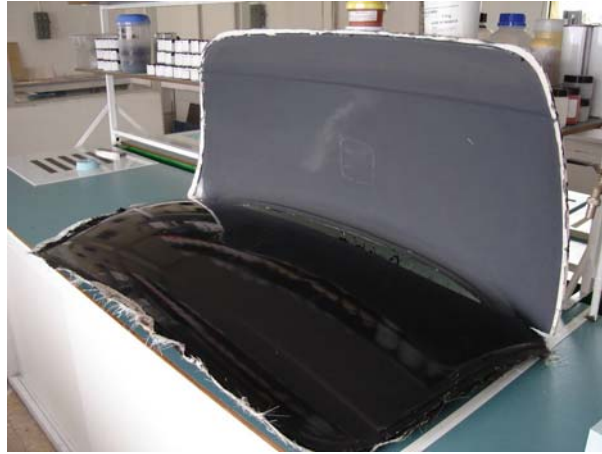
*Figura 5.16. Estado de la pieza tras la aplicación de la 2ª capa de gel-coat con el velo de superficie.*

3. Finalmente, se laminaron 3 capas de mat de fibra de vidrio y un tejido de 500 g/m<sup>2</sup> (para aumentar el refuerzo por tamaño de la pieza) con resina Crystic 199 sin carga de GANF (*Figura 5.17*). Esta parte, al igual que en el caso anterior no lleva carga de GANF debido a que su función es estructural.



*Figura 5.17. Pieza en el molde recién acabado el proceso de laminado.*

4. Tras 48 horas de curado, la pieza ya se puede desmoldear, teniendo especial cuidado con la separación de los bordes de la pieza de los del molde. La pieza tendrá entonces una cara vista totalmente acabada, a falta únicamente de mecanizar los bordes para eliminar el exceso de fibra de vidrio (*Figura 5.18 y 5.19*).



*Figura 5.18. Pieza fabricada una vez fuera del molde.*



*Figura 5.19. Aspecto final del portón fabricado en material compuesto.*

Por último se midió la resistividad superficial del portón de la misma forma que en la pieza estudiada anteriormente. Se obtuvo un resultado de resistividad eléctrica superficial de  $1.3 \cdot 10^3 \Omega/\square$ , que pertenece al rango de los plásticos conductores. Para comprobar la aplicación de la pieza fabricada, ésta se pintó utilizando una pistola de pintado electrostático, obteniéndose el resultado reflejado en la *Figura 5.20*.



*Figura 5.20. Resultado obtenido tras pintar el portón por pintado electrostático.*

## **6. CONCLUSIONES**



## 1. Material compuesto Resina/CNF

- a. El material compuesto Resina/CNF obtenido utilizando agitación mecánica tiene unas propiedades mecánicas aceptables teniendo en cuenta la existencia de aglomerados de diámetro mayor de 100  $\mu\text{m}$ . En el material compuesto obtenido por molturación Torusmill, se produce una disminución de la relación de aspecto de las nanofibras de carbono. Esta variación produce una mejora de la dispersión, con presencia de aglomerados de radios comprendidos entre 2 y 15  $\mu\text{m}$ . De este modo se potencia el refuerzo mecánico, obteniéndose resultados mecánicos un 15% superiores a los obtenidos por agitación mecánica.
- b. La molturación produce una disminución en el umbral de percolación del material compuesto (de 0.75 a 0.25% en peso de GANF). Los procesos de molturación favorecen un aumento de las propiedades mecánicas, ya que evitan enmarañamientos de las CNF, por lo que garantiza un mejor grado de dispersión de éstos en la matriz polimérica. Sin embargo, estos procesos de molturación también generan una rotura de las CNF que disminuye la longitud de las mismas, y desde el punto de vista de conducción eléctrica, aumenta la resistividad eléctrica de los materiales compuestos fabricados. Estos resultados llevan a pensar en la necesidad de un compromiso a la hora de establecer los parámetros de fabricación, dependiendo de la aplicación a la que se vaya a destinar el material compuesto.

## 2. Fabricación de Gel-coat conductores.

- a. Se han conseguido fabricar gel-coat conductores mediante la modificación de las condiciones convencionales de curado, consistiendo en 15 minutos a 90 °C utilizando un 0.8% de catalizador.
- b. Se ha comprobado la adherencia por plegado de la integridad de los recubrimientos fabricados sobre distintos sustratos (metal y polímero termoplástico), siendo susceptible de aplicación industrial al obtenerse una resistividad eléctrica superficial del orden de  $10^5 \Omega/\square$  para una carga de 3% en peso de GANF.

### 3. Fabricación de laminados reforzados con fibra de vidrio y GANF.

- a. Se han desarrollado métodos de fabricación (contacto y bolsa de vacío) de materiales compuestos laminados de matriz de poliéster con contenidos en refuerzo de hasta un 40% de fibra de vidrio y 4% de GANF.
- b. Se ha demostrado que la incorporación de CNF por agitación mecánica mejora las propiedades mecánicas de los materiales compuestos laminados constituidos por poliéster, fibra de vidrio (mat y tejido) y GANF, alcanzando mejoras de entre el 25% y 35% de tensión máxima a flexión a tres puntos en función del porcentaje de GANF utilizado.
- c. Los resultados de resistividad eléctrica obtenidos para el material compuesto resina/CNF se extienden a este tipo de materiales pero con una disminución del 10% en la conductividad debido a la presencia de fibra de vidrio, que dificulta la formación de caminos de conducción.
- d. A partir de un 2% de GANF no se ve afectada la resistividad por la fibra de vidrio presente en el laminado, ya que este porcentaje de CNF es suficiente para crear una red de conducción efectiva a través de la matriz.
- e. Los laminados fabricados por bolsa de vacío presentan mejores propiedades mecánicas (20%) que los obtenidos por el método de contacto debido a la acción de la presión sobre el laminado al fabricarlo.

### 4. Material compuesto SMC.

- a. La conductividad eléctrica de los materiales compuestos con fibra de vidrio en polvo y corta y nanofibra de carbono se ve afectada para valores alrededor del 1% de GANF por la morfología del refuerzo de fibra de vidrio. Sin embargo, a partir del 2% de GANF no se observa este efecto. En este caso existe un predominio del factor enriquecimiento en la matriz debido a la presencia de fibra de vidrio. Estas conclusiones han servido de punto de partida para el desarrollo de materiales compuestos conductores por SMC.
- b. Se han determinado las condiciones óptimas de fabricación de piezas mediante SMC, que han sido 1 minuto a 140 °C bajo una presión de 4MPa.

Además se ha comprobado que la adición de disolvente orgánicos (acetona o estireno) para disminuir la viscosidad y facilitar la dispersión de las cargas no está recomendada para este tipo de procesos, por ser de molde cerrado y generar porosidad interna.

- c. Como conclusión a los resultados de los ensayos mecánicos se puede destacar que la utilización del dispersante químico incrementa tanto el módulo de elasticidad a flexión como la energía absorbida a impacto de las piezas, efecto asociado a una mejor dispersión de CNF en la matriz, mejorando la continuidad de la interfase matriz/CNF.
- d. La presencia de CNF produce el mismo efecto en el material compuesto fabricado por SMC que en los anteriores casos estudiados desde el punto de vista de la conductividad eléctrica. De forma particular, el material compuesto SMC con un contenido del 1.36% de CNF mantiene un compromiso adecuado entre propiedades mecánicas y propiedades eléctricas que le hacen apto para diversas aplicaciones industriales, como es el pintado electrostático. Con sólo un 0.78% de CNF dicho material compuesto ya es apto para aplicaciones de disipación electrostática.

##### 5. Fabricación de materiales compuestos por RTM:

- a. Dada la dificultad del uso de esta tecnología, se ha realizado un Procedimiento Normalizado de Trabajo de fabricación y se realizaron múltiples pruebas con el fin de ajustar los parámetros clave de funcionamiento.
- b. El método RTM es el que produce los mejores resultados, en cuanto a efectividad del refuerzo, de todos los métodos de fabricación de laminados analizados con y sin CNF. Este hecho se debe a que la presión con la que se inyecta la resina en el método RTM produce una adhesión más efectiva entre la matriz y el refuerzo.
- c. La presencia de CNF produce un aumento de la propiedad mecánica de entre un 15 y un 30% en función de la cantidad de GANF añadida.

- d. Desde el punto de vista de la conductividad eléctrica, todos los materiales compuesto fabricados por este método podrían ser utilizados en aplicaciones de pintado electrostático por poseer valores de resistividad eléctrica por debajo de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Como conclusión final se puede decir que se han desarrollado materiales compuestos conductores de matriz termoestable económicamente viables mediante técnicas de fabricación habituales en composites. Estos materiales presentan un compromiso entre propiedades mecánicas, conductividad eléctrica y viabilidad económica para su implantación a corto plazo en cadenas de producción industrial.



## **7. BIBLIOGRAFÍA**

1. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, Ph., "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications", Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (2001).
2. Dresselhaus M.S., Dresselhaus, G., Sugihara, K., Spain, L., Goldberg, H.A., "Graphite Fibres and Filaments", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (1988).
3. Figueiredo, J.L., Bernardo, C.A., Baker, R.T.K., Hüttinger, K.J., "Carbon Fibers Filaments and Composites", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Netherlands (1990).
4. Latorre, N., Ubieto, T., Royo, C., Romeo, E., Villacampa, J.I., Sánchez Blas, E., Monzón, A., *Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono: Aspectos básicos y métodos de producción*. Ingeniería Química 417, 200-208 (2004).
5. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature 354, 56-58 (1991)
6. Bethune, D.S., Kiang, C.H., De Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez J., Beyers, R., *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. Nature 363, 605-607 (1993).
7. Iijima, S., Ichihashi, T., *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature 363, 603-605 (1993).
8. Daenen, M., De Fouw, R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K., Veld, M.A.J., "The wondrous world of carbon nanotubes, a review of current carbon nanotube technologies", Eindhoven University of Technology, Chemical Engineering and Chemistry and Applied Physics Departments, (2003).
9. Rodriguez, N.M., *A review of catalytically grown carbon nanofibers*. Journal of Materials Research 8(12), 3233-3250 (1993).
10. Martin-Gullón, I., Vera, J., Conesa, J.A., González, J.L., Merino, C., *Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*. Carbon 44, 1572-1580 (2006).
11. Flemming, M., Ziegmann, G., Roth, S., "Faserverbundbauweisen, Fasern und Matrices", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. Deutschland (1995).
12. Oberlin, A., Endo, M., Koyama, T., *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. Journal of Crystal Growth 32, 335-349 (1976).
13. Baker, R.T.K., Barber, M.A., Feates, F.S., Harris, P.S., White, R.J., *Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene*. Journal of Catalysis 26, 51-62 (1972).
14. Endo, M., *Grow carbon fibers in the vapor phase*. Chemtech 18, 568-576 (1988)
15. Hammer, G.P., (1974) US Patent 3,816,609.

16. Endo, M., Shikata, M., Ohyo Butsuri 54, 507 (1985) (en japonés).
17. Yates, D.J.C., Baker, R.T.K., (1986) US Patent 4,565,683.
18. Hughes, T.V., Chambers, C.R., (1989) US Patent 405,480.
19. Davis, W.R., Slawson, R.J., Rigby, G.R., *Unusual form of carbon*. Nature 171, 756-758 (1953).
20. Hillert, M., Lang, M. *The structure of graphite filaments*. Zeitschrift für Kristallographie 111, 24-29 (1958).
21. Koyama, T., *Formation of Carbon Fibers from Benzene*. Carbon 10, 757-758 (1972).
22. Tibbetts, G.G., Devour, M.G., Rodda, E.J. *An adsorption-diffusion isotherm and its application to the growth of carbon filaments on iron catalyst particles*. Carbon 25, 367-375 (1987).
23. Benissad, F., Gadelle, P., Coulon, M. and Bonnetain, L. *Formation de fibres de carbone a partir du methane: I Croissance catalytique et epaississement pyrolytique*. Carbon 26, 61-69 (1988).
24. Benissard, F., Gadelle, P., Coulon, M., Bonnetain, L., *Formation de fibres de carbone a partir du methane II: Germination du carbone et fusion des particules catalytiques*. Carbon 26, 425-432 (1988).
25. Benissard, F., Gadelle, P., Coulon, M., Bonnetain, L., *Formation de fibres decarbone a partir du methane III: Influence de la nature du precurseur du catalyseur*. Carbon 27, 585-592 (1989).
26. Zheng, G.-B., Kouda, K., Sano, H., Uchiyama, Y., Shi, Y.-F., Quan, H.-J., *Model for the structure and growth of carbon nanofibers synthesized by the CVD method using nickel as a catalyst*. Carbon 42, 635-640 (2004).
27. Mukhopadhyay, K., Porwal, D., Lal, D., Ram, K., Narayan Mathur, G., *Synthesis of coiled/straight carbon nanofibers by catalytic chemical vapour deposition*. Carbon 42, 3254-3256 (2004).
28. Rodríguez, N.M., Chambers, A., Baker, R.T.K., *Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures*. Langmuir 11, 3862-3866 (1995).
29. Carneiro, O.C., Rodríguez, N.M., Baker, R.T.K., *Growth of carbon nanofibers from the iron-copper catalyzed decomposition of CO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures*. Carbon 43, 2389-2396 (2005).
30. Helveg, S., Lopez-Cartes, C., Sehested, J., Hansen, P.L., Clausen, B.S., Rostrup-Nielsen, J.R., Abild-Pedersen, F., Norskov, J. K., *Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth*. Nature 427, 426-429 (2004).



31. Tanaka, A., Yoon, S.-H., Mochida, I., *Preparation of highly crystalline nanofibers on Fe and Fe-Ni catalysts with a variety of graphene plane alignments*. Carbon 42, 591-597 (2004).
32. Krishnankutty, N., Park, C., Rodriguez, N.M., Baker, R.T.K., *The effect of copper on the structural characteristics of carbon filaments produced from iron catalyzed decomposition of ethylene*. Catalysis Today 37, 295-307 (1997).
33. Winter, F., Leendert Bezemer, G., Van Der Spek, C., Meeldijk, J.D., Jos Van Dillen, A., Geus, J.W., De Jong, K.P., *TEM and XPS studies to reveal the presence of cobalt and palladium particles in the inner core of carbon nanofibers*. Carbon. 43, 327-332 (2005).
34. Nolan, P.E., Lynch, D.C., Cutler, A.H., *Carbon Deposition and Hydrocarbon Formation on Group VIII Metal Catalysts*. Journal of Physical Chemistry B 102, (21), 4165 -4175 (1998).
35. Yoon, S.-H., Lim, S., Hong, S.-H., Qiao, W., Whitehurst, D.D., Mochida, I.B., Yokogawa, K. *A conceptual model for the structure of catalytically grown carbon nano-fibers*. Carbon 43, 1828-1838 (2005).
36. Kim, Y.-A., Hayashi, T., Naokawa, S., Yanagisawa, T., Endo, M., *Comparative study of herringbone and stacked-cup carbon nanofibers*. Carbon 43, 3005-3008 (2005).
37. Madroñero, A., *Metales reforzados con fibras de grafito. Parte I: Caracterización de las fibras de grafito mediante ensayos de laboratorio*. Revista de Metalurgia CENIM 17, 363. (1981)
38. Tennet, H.G., (1987) US Patent 4,663,230.
39. Mandevilla, W.H., Truesdale, L.K., Tennet, H.G., (1989) EP Patent 0969127A2.
40. Snyder, C.E., Mandeville, W.H., Tennet, H.G., Truesdale, L.K., Barber, J.J., (1989) WO Patent 89/07163.
41. Park, C., Keane, M.A., *Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel*. Journal of Catalysis 221, 386-399 (2004).
42. Endo, M., (1983) JP Patent 58180615.
43. Masuda, T., Mukai, S.R., Hashimoto, K., *The liquid pulse injection technique: A new method to obtain long vapor grown carbon fibers at high growth rates*. Carbon 31, 783-787 (1993).
44. Kazakov, A., Wang, H., Frenklach, M., *Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar*. Combustion and Flame 100, 111-120 (1995).

45. Kim, Y.A., Matusita, T., Hayashi, T., Endo, M., Dresselhaus, M.S., *Topological changes of vapor grown carbon fibers during heat treatment*. Carbon 39, 1747-1752 (2001).
46. Endo, M., Kim, Y.A., Hayashi, T., Yanagisawa, T., Muramatsu, H., Ezaka, M., Terrones, H., Terrones, M., Dresselhaus, M.S., *Microstructural changes induced in "stacked cup" carbon nanofibers by heat treatment*. Carbon 41, 1941- 1947 (2003).
47. Lim, S., Yoon, S.-H., Mochida, I., Chi, J.-H., *Surface Modification of Carbon Nanofiber with High Degree of Graphitization*. Journal of Physical Chemistry B 108, 1533-1536 (2004).
48. Lafdi, K., Matzek, M., Fox, W., "Effect of Functionalization on Properties of Polymeric Nanocomposites" en Vapor Grown Carbon Nanofiber Materials and Applications Workshop, Dayton (2004).
49. Ci, L., Zhu, H., Wei, B., Xu, C., Liang, J., Wu, D., *Graphitization behavior of carbon nanofibers prepared by the floating catalyst method*. Materials Letters 43, 291-294 (2000).
50. Tibbetts, G.G., Glasgow, D.G., Kwag, C., Howe, J.Y., Lake, M.L., "How structural changes induced by heat-treatment of carbon nanofibers can lead to improved composite properties" en Carbon 2004 (Providence, Rhode Island. USA., 2004).
51. Smith, J., Milton, R., Hedges, S.W., Lacount, R., Kern, D., Shah, N., Huffman, G.P., Bockrath, B., *Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide*. Carbon 41, 1221-1230 (2003).
52. Choi, W.-K., Park, S.-G., Takahashi, H., Cho, T.-H., *Purification of carbon nanofibers with hydrogen peroxide*. Synthetic Metals 139, 39-42 (2003).
53. Raymundo-Pinero, E., Cacciaguerra, T., Béquin, F., "A single step process for the simultaneous purification and opening of MWNTs" en Carbon 2004 (Providence, Rhode Island. USA., 2004).
54. Bening, R.C., McCarthy, T.J., (1999) US Patent 5,965,470.
55. Li, P., Zhao, T.-J., Zhou, J.-H., Sui, Z.-J., Dai, Y.-C., Yuan, W.-K., *Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process*. Carbon 43, 2701-2710 (2005).
56. Donnet, J.-B., "Carbon Fibers", Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1990).
57. Moulijn, J. A., Kapteijn, F., (2000) "Carbon Gasification Reactions", en Sciences of Carbon Materials (eds. Marsh, H. & Rodriguez-Reinoso, F.) 379-402 (Universidad de Alicante, Alicante, 2000).
58. Boehm, H. P., "Carbon Surface Chemistry", Taylor & Francis Books Ltd., London, UK (2001).

59. Ros, T.G., Van Dillen, A.J., Geus, J.W., Koningsberger, D.C., *Surface Oxidation of Carbon Nanofibres*. Chemistry-A European Journal 8, 1151-1162 (2002).
60. Figueiredo, J.L., Serp, Ph., Nysten, B., Issi, J.-P., *Surface treatments of vapour grown carbon fibers produced on a substrate: Part II: Atomic force microscopy*. Carbon 37, 1809-1816 (1999).
61. Toebe, M.L., Prinsloo, F.F., Bitter, J.H., Van Dillen, A.J., De Jong, K.P., *Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde*. Journal of Catalysis 214, 78-87 (2003).
62. Lakshminarayanan, P.V., Toghiani, H., Pittman, J., Charles U., *Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers*. Carbon 42, 2433-2442 (2004).
63. Cortés, P., Lozano, K., Barrera, E.V., Bonilla-Rios, J., *Effects of Nanofiber Treatments on the Properties of Vapor Grown Carbon Fiber Reinforced Composites*. Journal of Applied Polymer Science 89. 2527-2534. (2003).
64. Glasgow, J., "Carbon Nanofiber Surface Oxidation for Improved Fiber-Matrix Adhesion" en Vapor Grown Carbon Nanofiber Materials and Applications Workshop, Dayton, USA (2004).
65. Coleman, M.R., "Surface Functionalization of Carbon Nanofibers" en Vapor Grown Carbon Nanofiber Materials and Applications Workshop, Dayton, USA (2004).
66. Bubert, H., Ai, X., Haiber, S., Heintze, M., Bruser, V., Pasch, E., Brandl, W., Marginean, G., *Basic analytical investigation of plasma-chemically modified carbon fibers*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 57, 1601- 1610 (2002).
67. Paredes, J.I., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., *Oxygen plasma modification of submicron vapor grown carbon fibers as studied by scanning tunneling microscopy*. Carbon 40, 1101-1108 (2002).
68. Darmstadt, H., Brandl, W., Lake, M.L., Roy, C., (2003) "Surface Properties of Plasma-Treated Vapour Grown Carbon Nanofibres by Low-Pressure Nitrogen Adsorption " en Carbon 2003 (Oviedo, España 2003).
69. Heintze, M., Bruser, V., Brandl, W., Marginean, G., Bubert, H., Haiber, S., *Surface functionalisation of carbon nano-fibres in fluidised bed plasma*. Surface and Coatings Technology 174-175, 831-834 (2003).
70. Gójsny, F.H., Schulte, K., *Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites*. Composites Science and Technology 64(15), 2303-2308 (2004).
71. Shimada, T., Yanase, H., Morishita, K., Hayashi, J.-I., Chiba, T., *Points of onset of gasification in a multi-walled carbon nanotube having an imperfect structure*. Carbon 42, 1635-1639 (2004).

72. Finegan IC, Tibbetts GG, Glasgow DG. *Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites*. Journal of Materials Science 38(16), 3485-3490 (2003).
73. Finegan IC, Tibbetts GG, Gibson RF., *Modeling and characterization of damping in carbon nanofiber/polypropylene composites*. Composite Science and Technology 63(11), 1629-1635 (2003).
74. Toebes, M.L., Bitter, J.H., Van Dillen, A.J., De Jong, K.P., *Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers*. Catalysis Today 76, 33-42 (2002).
75. Raymundo-Pinero, E., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Delpeux, S., Frackowiak, E., Szostak, K., Beguin, F., *High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation*. Carbon 40(4), 1614-1617 (2002).
76. Yoon, S.-H., Lim, S., Song, Y., Ota, Y., Qiao, W., Tanaka, A., Mochida, I., *KOH activation of carbon nanofibers*. Carbon 42, 1723-1729 (2004).
77. Merino, C., Soto, P., Vilaplana-Ortego, E., Gómez De Salazar, J.M., Pico, F., Rojo, J.M., *Carbon nanofibres and activated carbon nanofibres as electrodes in supercapacitors*. Carbon 43, 551-557 (2005).
78. Hine, P., Broome, V., Ward, I. *The incorporation of carbon nanofibres to enhance the properties of self reinforced, single polymer composites*. Polymer 46, 10936–10944 (2005).
79. Merino, C., Ruiz, G., Soto, P., Melgar, A., Gobernado, I., Villarreal, N., Gómez De Salazar, J.M., “Desarrollo de nanofibras de carbono. Parte 2: Posibles aplicaciones y acciones futuras”. The International Conference on Carbon (Oviedo, Spain, 2003).
80. Allaoui, A., Hoa, S.V., Pugh, M.D., *The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites*. Composites Science and Technology 68(2), 410-416 (2008).
81. Valter, B., Ram, M.K., Nicolini, C., *Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes and Poly(o-anisidine) Nanocomposite Material: Fabrication and Characterization of Its Langmuir-Schaefer Films*. Langmuir 18, 1535-1541 (2002).
82. Mai Y.-W., Yu Z.Z., Xie X.L., Zhang Q.X., Ma J., *Polymer Nanocomposites and Their Applications*. The Institution of Hong Kong Engineers Transactions 10 (4) 67 (2003).
83. Higginbotham, A.L., Moloney, P.G., Waid, M.C., Duque, J.G., Kittrell, C., Schmidt, H.K., Stephenson, J.J., Arepalli, S., Yowell, L.L., Tour, J.M., *Carbon Nanotube Composite Curing Through Absorption of Microwave Radiation*, Composites Science and Technology (2008), doi:10.1016/j.compscitech.2008.07.004

84. Donohoe, J.P., Pittman, C.U. "Shielding Effectiveness of Vapor Grown Carbon Nanofiber/Vinyl Ester Composites". en EMC Europe 2004, International Symposium On Electromagnetic Compatibility, Vol. 1, 313-317 (Eindhoven, Netherlands, 2004)
85. Yang, S., Lozano, K., Lomeli, A., Foltz, H.D., Jones, R., *Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 36(5), 691-697 (2005).
86. LAKE, M.L., "Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Different Applications?". NATO Science Series, Vol. 372, pg. 331, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (2001).
87. Gong, X.; Liu, J.; Baskaran, S.; Voise, R. D.; Young, J. S. *Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites*. Chemistry of Materials 12(4), 1049-1052(2000).
88. Velasco-Santos, C., Martinez-Hernandez, A. L.; Fisher, F. T.; Ruoff, R.; Castaño, V. M. *Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites through Chemical Functionalization*. Chemistry of Materials 15(23), 4470-4475 (2003)
89. Cadek, M., Coleman, J.N., Barron, V., Hedicke, K., Blau, W.J., *Morphological and mechanical properties of carbon nanotube reinforced semi-crystalline and amorphous polymer composites*. Applied Physics Letters 81, 5123-5125 (2002).
90. Yang, Z., Dong, B., Huang, Y., Liu, L., Yan, F-Y., Li, H-L. *A study on carbon nanotubes reinforced poly(methyl methacrylate) nanocomposites*. Materials Letters 59, 2128-2132 (2005).
91. Yang, Z., Dong, B., Huang, Y., Liu, L., Yan, F-Y., Li, H-L. *Enhanced wear resistance and micro-hardness of polystyrene nanocomposites by carbon nanotubes* Materials Chemistry and Physics 94, 109-113 (2005).
92. Shi, Y., Feng, X., Wang, H., Lu, X.. *The effect of surface modification on the friction and wear behavior of carbon nanofiber-filled PTFE composites*. Wear 264, 934-939 (2008).
93. Tarasen, W.L., "Pyrograf<sup>®</sup>-III Carbon Nanofibers Engineering Material for the New Millennium", Hoja técnica del grado comercial "Pyrograf<sup>®</sup>-III" de Applied Sciences Inc. (2000).
94. Abe, H., Murai, T., Zaghib, K., *Vapor-grown carbon fiber anode for cylindrical lithium ion rechargeable batteries*. Journal of Power Sources 77(2), 110-115 (1999).
95. Yazami, R., Hamwi, A., Guérin, K., Ozawa, Y., Dubois, M., Giraudet, J., Masin, F., *Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries*. Electrochemistry Communications 9, 1850-1855 (2007).
96. Niu, C-M., (2001) US Patent 6,205,016.

97. Frackowiak, E., Khomenko, V., Jurewicz, K., Lota, K., Béguin, F. *Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites*. Journal of Power Sources 153 (2), 413-418, (2006).
98. Lee, B.J., Sivakkumar, S.R., Ko, J.M., Kim, J.H., Jo, S.M., Kim, D.Y., *Carbon nanofibre/hydrous RuO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes for supercapacitors*. Journal of Power Sources 168, 546-552 (2007).
99. Huang, X-J., Choi, Y-K., *Chemical sensors based on nanostructured materials*. Sensors and Actuators B 122. 659-671 (2007).
100. Wang, J., Lin, Y. *Functionalized carbon nanotubes and nanofibers for biosensing applications*. Trends in Analytical Chemistry 27(7), 619-626 (2008).
101. Li, C., Thostenson, E.T., Chou, T-W. *Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review*. Composites Science and Technology 68, 1227-1249 (2008).
102. Danilov, M.O., Melezhyk, A.V., Kolbasov, G. Ya. *Carbon nanofibers as hydrogen adsorbing materials for power sources*. Journal of Power Sources 176, 320-324 (2008).
103. Chung, D.D.L., "Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Different Applications?", NATO Science Series, Vol. 372, pg. 275, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (2001).
104. Cunha, A.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L., *Catalytic decomposition of methane on Raney-type catalysts*. Applied Catalysis A: General 348, 103-112 (2008).
105. "Materiales compuestos. Aplicaciones en el transporte terrestre", Centro tecnológico de materiales INASMET, San Sebastián, España (1998).
106. Hull, D., "Materiales Compuestos", Ed. Reverte, España (1987).
107. Charla, K. K., "Composite Materials: Science and Engineering", Springer, New York (1998).
108. Smith, W. F., "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", Ed. Mc Graw Hill, España (2004).
109. Harri, B.S, "Engineering Composite Materials", The Institute of Metals, París, Francia (1986).
110. "Materiales compuestos. Tecnologías de producción", Centro tecnológico de materiales INASMET, San Sebastián, España (1998).
111. Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T-W., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composite Science Technology 61, 1899-1912 (2001).

112. Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J., Gun'ko, Y.K., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon 44, 1624-1652 (2006).
113. Siegel, R.W., Chang, S.K., Ash, B.J. Stone, J., *Mechanical behaviour of polymer and ceramic matrix nanocomposites*. Scripta Materialia 44(8-9), 2061-2064 (2001).
114. Miravete, A. "Materiales Compuestos", Zaragoza, España (2000).
115. Michaeli, W. "Introducción a la tecnología de los plásticos", Ed. Hanser, España (2000).
116. Michaeli, W., Wegener, M., Capella, F., "Tecnología de los composites/plásticos reforzados", Ed. Hanser, España (1989).
117. "Conocimientos de Materiales Plásticos", Vol. 1, Dpto. Química Ind. y Polímeros, Fundación General de la U.P.M, Madrid, España (1995).
118. [www.lightweight.nl/composites.htm](http://www.lightweight.nl/composites.htm)
119. Nazareth da Silva, A.L., Texeira, S.C.S., Widal, A.C.C., *Mechanical properties of polymer composites based on commercial epoxy vinyl ester resin and glass fiber*. Polymer Testing 20(8), 895-899 (2001).
120. [www.saint-gobain-vetrotex.com.br/espanhol/marketfig.html](http://www.saint-gobain-vetrotex.com.br/espanhol/marketfig.html)
121. Groover, M.P., "Fundamentos de manufactura moderna", Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1997).
122. Newberry, A.L., *Gunung Putri completes world's largest GRP chemical storage tanks*. Reinforced Plastics 50(10), 20-23 (2006).
123. Marsh, G., *Applying appropriate composites technology*. Reinforced Plastics 49(9), 22-29 (2005).
124. O'Connor, J.S., *GRP bridge decks and superstructures in the USA*. Reinforced Plastics 52(6), 26-31 (2008).
125. Bieseke, N., *GRP road bridge in place*. Reinforced Plastics 49(5), 4 (2005).
126. Karbhar, V.M., *Building materials for the renewal of civil infrastructure*. Reinforced Plastics 49(1), 14-25 (2005).
127. Iwahori, Y., Ishiwata, S., Sumizawa, T., Ishikawa, T., *Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin*. Composites: Part A 36, 1430-1439 (2005).
128. Arai, M., Noro, Y., Sugimoto, K., Endo, M., *Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer*. Composites Science and Technology 68, 516-525 (2008).

129. Johnson, J.A., Barbato, M.J., Hopkins, S.R., O'Malley, M.J., *Dispersion and film properties of carbon nanofiber pigmented conductive coatings* Progress in Organic Coatings 47(3-4), 198-206 (2003).
130. Allaoui, A., Hoa, S.V., Pugh, M.D., *The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites*. Composites Science and Technology 68(2), 410-416 (2008).
131. ASM HANDBOOK. Volume 21 "Composites" ASM International, Materials Park OH, USA (2001).
132. [www.smc-alliance.com](http://www.smc-alliance.com)
133. *Carbon fibre SMC halves weight of automotive parts*. Reinforced Plastics 47(7), 16 (2003).
134. Oldenbo, M., Fernberg, S. P., Berglund, L. A. *Mechanical behaviour of SMC composites with toughening and low density additives*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 34(9), 875-885 (2003).
135. Rust, D., *Mixing up new recipes for SMC*. Reinforced Plastics 51(10), 40-41 (2007)
136. McConnell, V.P., *New recipes for SMC innovation*. Reinforced Plastics 52(8), 34-39 (2008).
137. "Materiales compuestos 2003". AEMAC. Ed. Reverté, España (2003).
138. Wichmann, M. H.G., Sumfleth, J., Gojny, F. H., Quaresimin, M., Fiedler, B., Schulte, K., *Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties-Benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix*. Engineering Fracture Mechanics 73, 2346-2359(2006).
139. Ghose, S., Watson, K. A., Sun, K. J., Criss, J. M., Siochi, E. J., Connell, J. W., *High temperature resin/carbon nanotube composite fabrication* Composites Science and Technology 66(13), 1995-2002 (2006).
140. Sadeghian, R., Gangireddy, S., Minaie, B., Hsiao, K-T., *Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using VARTM for enhancing the mode-I delamination resistance*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 37(10), 1787-1795 (2006).
141. Fan, Z., Santare, M. H., Advani, Suresh G., *Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes*. Composites Part A: Applied Science and manufacturing 39(3), 540-554 (2008).
142. Zhou, Y., Pervin, F., Jeelani, S, Mallick, P.K., *Improvement in mechanical properties of carbon fabric-epoxy composite using carbon nanofibers*. Journal of materials processing technology 198, 445-453(2008).



143. Hsiao, K-T., Gangireddy, S.,. *Investigation on the spring-in phenomenon of carbon nanofiber-glass fiber/polyester composites manufactured with vacuum assisted resin transfer molding*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 39(5), 834-842 (2008)
144. Tibbetts, G. G., McHugh, J. J. *Mechanical properties of Vapor-Grown Carbon Fiber composites with thermoplastic matrices*. Journal of Materials Research 14, 2871-2880 (1999).
145. Kuriger, R. J., Alam, M. K., Anderson, D. P. and Jacobsen, R. L. *Processing and characterization of aligned vapor grown carbon fiber reinforced polypropylene*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 33, 53-62 (2002).
146. Sandler, J., Shaffer, M. S. P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K. and Windle, A. H. *Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties*. Polymer 40, 5967-5971 (1999).
147. Advani, S. G., Fan, Z. *Dispersion, Bonding and Orientation of Carbon Nanotubes in Polymer Matrices*. "Processing and Properties of Nanocomposites". Ed. World Scientific Publishing, New Jersey, USA (2007).
148. Vaisman, L., Wagner, H. D. and Marom, G. *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. Advances in colloid and interface science 128-130, 37-46 (2006).
149. Andrews, R., Jacques, D., Qian, D. and Rantell, T. *Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application*. Accounts of Chemical Research 35, 1008-1017 (2002).
150. Andrews, R., Anthony, J., Bergosh, R. G., Landis, C., Meier, M. S. and Rantell, T. "Synthesis and Properties of Composite Materials Containing Chemically-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes" en 2001 TMS Fall Meeting (Indianapolis, Indiana, 2001).
151. Balberg, I., Anderson, C. H., Alexander, S. and Wagner, N. *Excluded volume and its relation to the onset of percolation*. Physical Review B 30, 3933-3943 (1984).
152. [www.fibrils.com/technology2.htm](http://www.fibrils.com/technology2.htm)
153. Gnauck, B., Fründt, P., *Iniciación a la química de los plásticos*. Ed. Hanser, España (1992).
154. Technical Data Sheet *Crystic 199*. Scott Bader Company Ltd (1999).
155. Merino, C., Soto, P., (2004) "Furnace for the manufacture of carbon fibres, procedure for obtaining using said furnace and the fibre thus obtained." European patent application 04381014.
156. Merino, C., Melgar, A., (2004) "Gas reusing system for carbon fibre manufacturing processes." European patent application 04381015.
157. Technical Data Sheet. *GANF*. Grupo Antolín Ingeniería S.A. (2007).

158. Merino, C., González, J.L., Soto, P., Martín-Gullón, I., Vera, J., Monzón, A., Barrena, I., Gómez de Salazar, J.M., “Caracterización estructural de las primeras nanofibras de carbono de alta calidad fabricadas a escala industrial en Europa: GANF-1” en VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. (Valencia, España 2005).
159. ISO 178 *Plastics -- Determination of flexural properties.*
160. ISO 3167 *Plastics -- Multipurpose test specimens.*
161. Ortiz Berrocal, L., “Resistencia de materiales”. Ed. McGraw Hill. España (1994).
162. Berembaum R. and Brodie I. *Measurement of the tensile strength of brittle materials.* British Journal of Applied Physics 10, 281-286(1959).
163. ISO 179 *Plastics -- Determination of Charpy impact properties.*
164. Cabot Test Method CTM E043A/E043B. Measurement of the Volume Resistivity. Cabot (2001).
165. Cabot Test Method CTM E042A / E042B / E042D / E042E. Measurement of the Surface Resistivity, Cabot (2001).
166. Antequera, P., Jiménez, L., Miravete, A., “Los materiales compuestos de fibra de vidrio”. Univ. de Zaragoza. Secretariado de Publicaciones. D.L. España (1991).
167. Technical Data Sheet. *Mat Emulsión.* Plastiform S.A. (2002).
168. Technical Data Sheet. *Tejido Roving.* Plastiform S.A. (2003).
169. ASTM D790-00. *Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.*
170. ASTM D3039M-95a. *Standard Test Method for Tensile Properties Matrix Composite Materials.*
171. Gondra K., García L., *Desarrollo de SMC de altas prestaciones mecánicas.* Gaiker Centro Tecnológico. (2003).
172. Technical Data Sheet. *Norsodyne 2145.* Cray Valley Ibérica, (2004).
173. Technical Data Sheet. *Roving Ensamblado SMC.* Saint Gobain Vetrotex. (2004).
174. Technical Data Sheet. *Crystic 3642.3.* Scott Bader Company Ltd (2003).
175. Technical Data Sheet. *Unifilo, continuous filament mat.* Saint Gobain Vetrotex. (2005).



# ANEXO

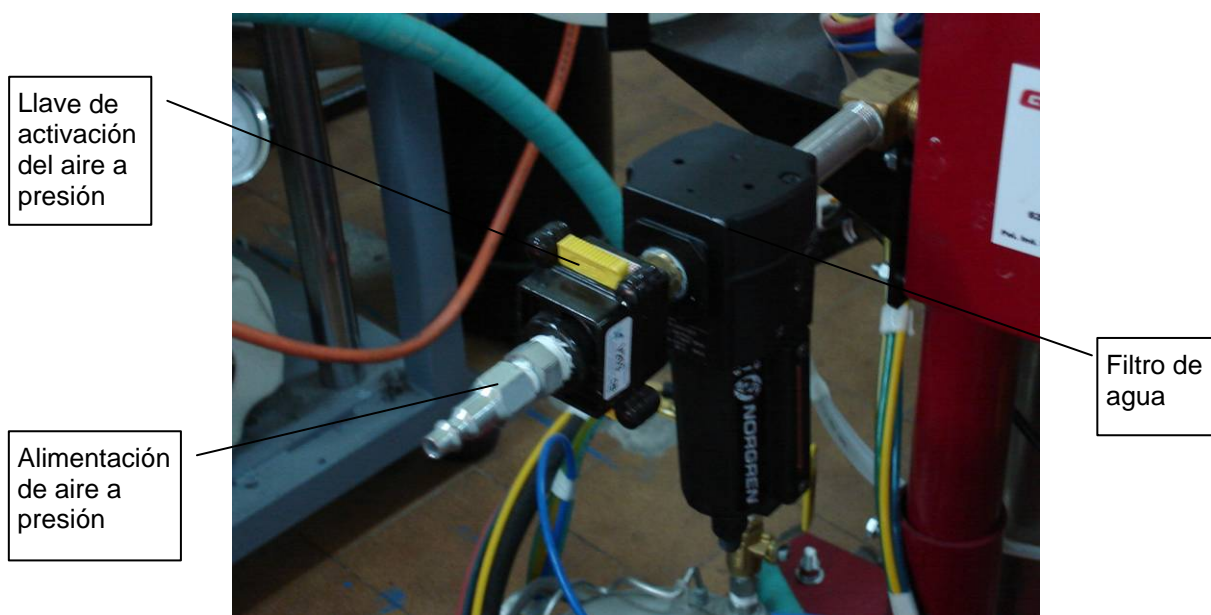
Procedimiento normalizado de trabajo:

Sistema de inyección  
RTM  
SPARTAN II

## A. PUESTA EN MARCHA

### CONEXIÓN DEL COMPRESOR

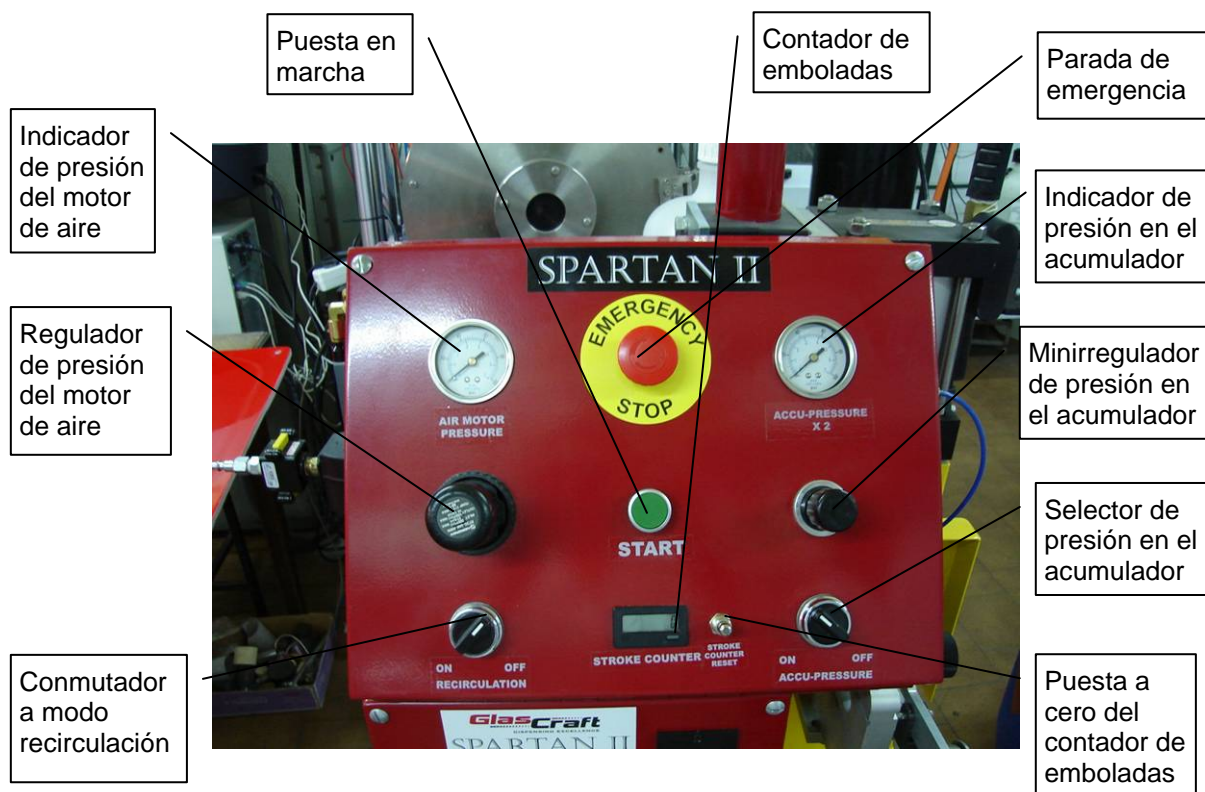
1. Fijar el tubo flexible de aire a la admisión de aire a presión, situada junto a la llave amarilla de activación del aire a presión, de la zona lateral del panel de control.
2. Enchufar el compresor a la corriente y conectar el interruptor.
3. Regular la presión hasta un valor superior al que se va a utilizar (3 ó 4 bares).
4. Abrir la llave amarilla de activación del aire a presión (*Figura I.1*).



*Figura I.1. Zona lateral del cuadro de control de la máquina de RTM Spartan II.*

### RECIRCULACIÓN DE RESINA

5. Colocar el tubo de recogida de la bomba de material (manguera verde) en el contenedor de resina, de tal forma que el tubo esté completamente sumergido.
6. Colocar el tubo flexible de recirculación de material (color negro) en un contenedor adecuado para recoger fluidos no reutilizables.
7. Girar el regulador de presión del motor de aire en sentido horario hasta que el indicador muestre 1,5 bares (*Figura I.2*).
8. Poner en ON el conmutador de recirculación.

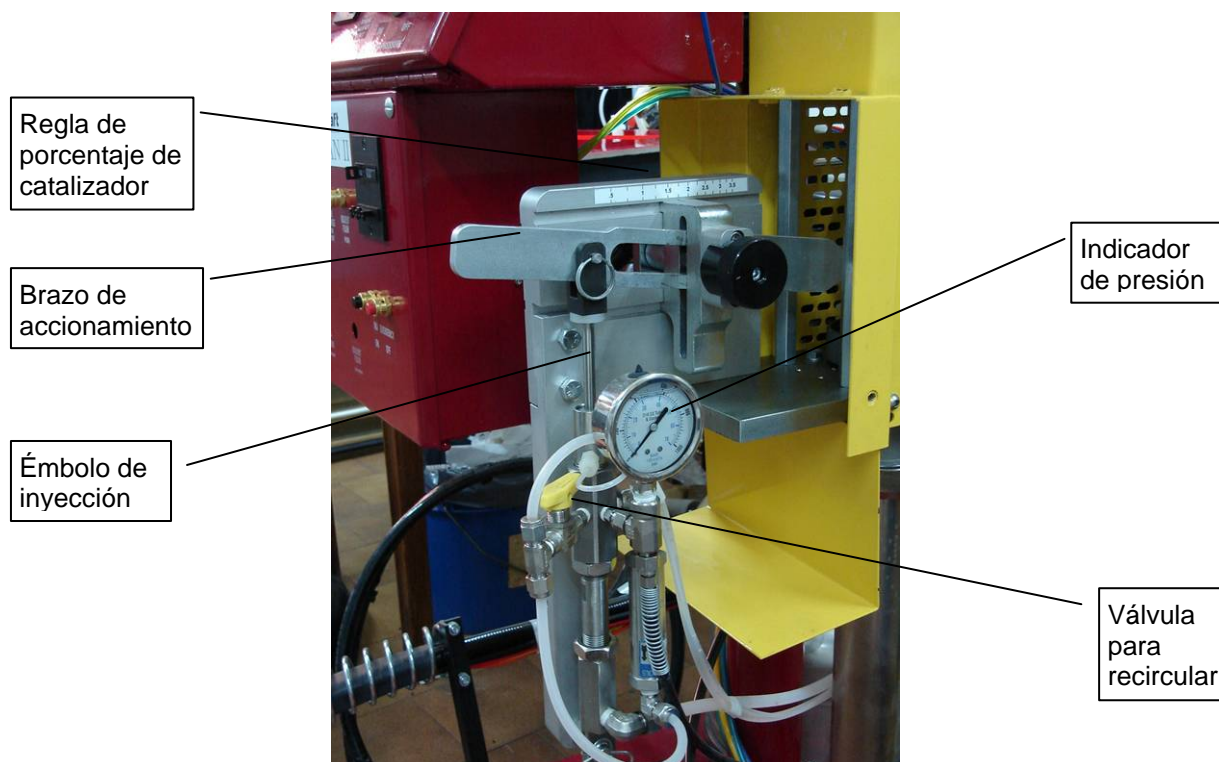


*Figura I.2. Panel frontal del cuadro de control de la máquina de RTM Spartan II.*

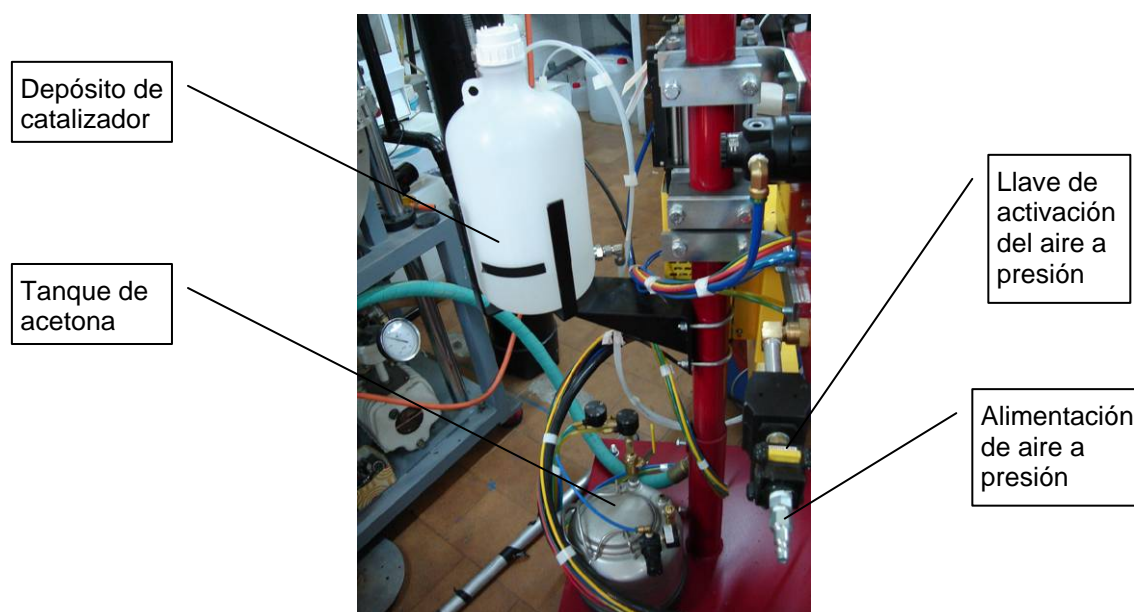
9. Dejar que la bomba de material realice ciclos lentamente, hasta que se vea que por el tubo flexible de recirculación sale una corriente estacionaria de material limpio hasta el contenedor de fluidos no reutilizables, y poner en OFF el conmutador de recirculación.
10. Cambiar el tubo flexible de recirculación y ponerlo en el contenedor de suministro de material y volver a poner la máquina en recirculación hasta que se produzca una corriente estacionaria y poner en OFF el conmutador de recirculación.

## **RECIRCULACIÓN DE CATALIZADOR**

11. Abrir la válvula amarilla de alivio manual en la bomba de catalizador (poner en la dirección del tubo de recirculación de catalizador) (*Figura I.3*).
12. Con el brazo de accionamiento de la bomba esclava del catalizador dar unas emboladas a mano hasta que salga catalizador por el tubo de retorno dentro de la botella de suministro de catalizador (*Figura I.4*).
13. Volver a fijar el brazo de la bomba esclava del catalizador a la bomba de material.



*Figura I.3. Bomba esclava del catalizador.*



*Figura I.4. Depósito del catalizador.*

14. Configurar el porcentaje de la bomba esclava hasta la posición del 3,5 % para asegurar un buen movimiento de volumen del catalizador, a través del sistema para retirar aire en el sistema de catalizador (*Figura I.3*).



15. Poner la máquina en recirculación y realizar varias emboladas hasta que aparezca una corriente estacionara de catalizador y que no contenga burbujas de aire, **comprobando que el manómetro del sistema indica presión en el interior del circuito.**
16. Poner en OFF el conmutador de recirculación y cerrar la válvula amarilla de alivio manual en la bomba de catalizador (se pone en dirección perpendicular al tubo).
17. Configurar el porcentaje de catalizador a utilizar hasta la posición deseada sobre la regla situada en la bomba esclava de catalizador.

## PREPARACIÓN DEL MOLDE

18. Retirar el tubo flexible de la trampa de vacío del uso anterior y limpiar las válvulas utilizadas con acetona mediante ultrasonidos, eliminando los restos de resina.
19. Se limpia el fondo de la trampa de vacío con acetona y después se aplica cera desmoldeante.
20. Se limpia la parte inferior del molde eliminando los restos de resina mediante una espátula de madera (*Figura I.5*).



*Figura I.5. Cuerpo inferior del molde.*

21. Se dan cuatro capas de desmoldeante semipermanente LP-PD 100 sobre la parte inferior del molde, y tras la aplicación de cada capa se seca a continuación con papel.
22. Se limpian los agujeros de la parte superior del molde de restos de resina.



23. Se limpia la parte superior del molde eliminando los restos de resina mediante una espátula de madera (*Figura I.6*).



*Figura I.6. Cuerpo superior del molde.*

24. Se dan cuatro capas de desmoldeante semipermanente LP-PD 100 sobre la parte superior del molde, insistiendo en los ángulos. Se deja un minuto tras la aplicación de cada capa y se pasa a continuación un papel seco.

25. Prestar especial atención a los puntos de entrada y salida de resina de la parte superior del molde, aplicando cera desmoldeante en ambos.

26. Situar la fibra de vidrio sobre el molde y cerrarlo.

## **PROCEDIMIENTO DE INYECCIÓN**

27. Conectar la bomba de vacío regulando el manómetro para vacío de trabajo (llaves rojas) a 500 mbar y el manómetro para vacío de cierre (llaves negras) a 900 mbar (*Figura I.7*).

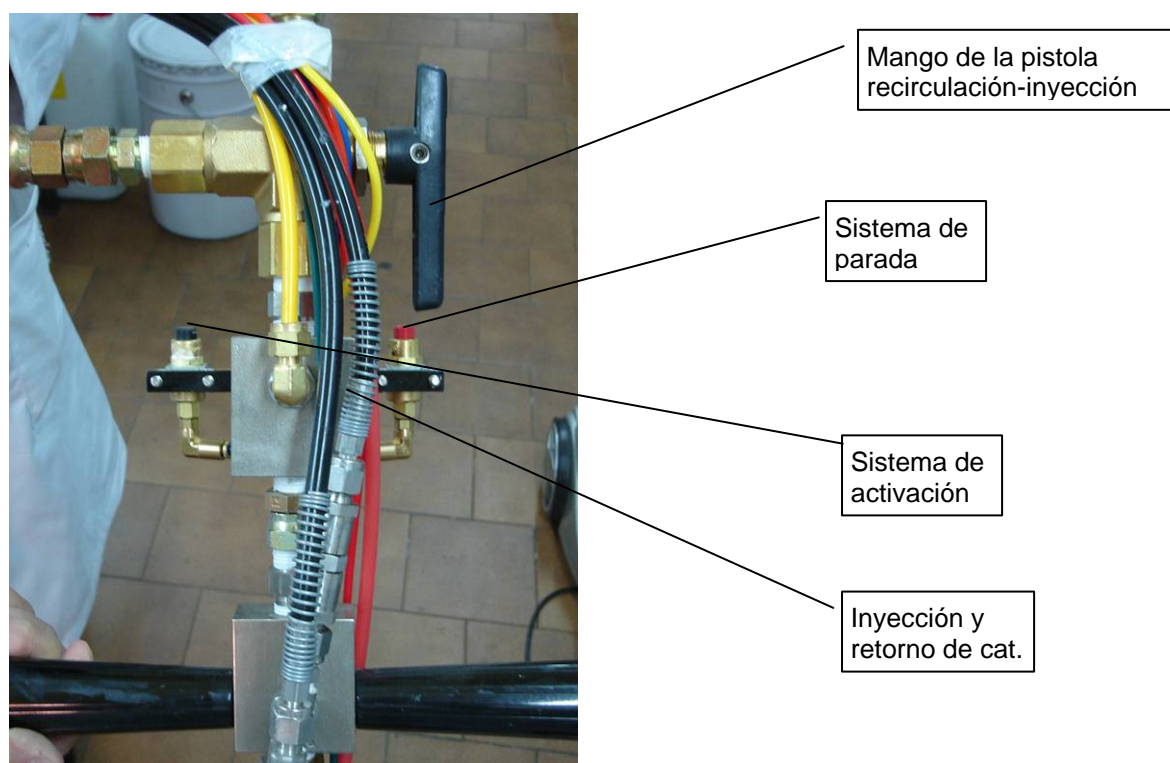
28. Conectar los dos tubos procedentes de la bomba de vacío a los orificios correspondientes en el molde: uno en el cuerpo superior (el de 900 mbar) y otro a la trampa de vacío (el de 500 mbar).

29. Conectar la trampa de vacío con el orificio central del cuerpo superior del molde.



*Figura I.7. Bomba de vacío.*

30. Girar las llaves en posición de inyección sobre la cabeza de la pistola para realizar la inyección (*Figura I.8*).



*Figura I.8. Pistola de inyección.*

31. Antes de inyectar material en el molde conviene dispensar varias emboladas en el contenedor de residuos para asegurar el flujo correcto de materiales.
32. Conectar el tubo flexible procedente de la pistola de inyección con el orificio de entrada de resina en el cuerpo superior del molde.
33. Poner a cero el contador del número de emboladas en el panel frontal del cuadro de control y programar el número de emboladas en el panel inferior del cuadro de control (Figura I.9).



Figura I.9. Panel inferior del cuadro de control de la máquina Spartan II.

34. Apretar el pulsador de inyección del panel inferior del cuadro de control hasta que se efectúen las emboladas programadas o se apriete el pulsador manual de la pistola de inyección en caso de que falte material para rellenar el molde (Figura I.10).

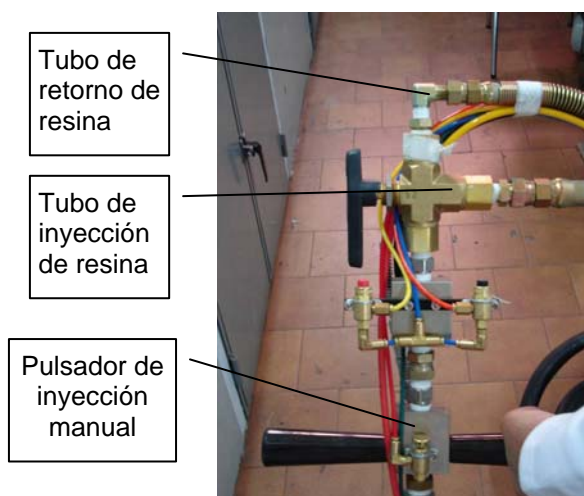


Figura I.10. Pistola de inyección.

## B. PROCEDIMIENTO DE APAGADO

### LIMPIEZA DE LA PISTOLA DE INYECCIÓN

35. Al acabar la inyección, pinzar y cortar el tubo flexible de entrada de material al molde.
36. Girar las válvulas sobre la cabeza de la pistola hasta la posición de recirculación y también la válvula para recircular de la bomba de catalizador.
37. Aumentar la presión del motor de aire mediante el correspondiente regulador hasta que el indicador marque aproximadamente 2 bares y hacer lo mismo con el minirregulador de presión en el acumulador hasta que su indicador sea 2,7 bares.
38. Lavar a presión la cabeza de pistola con disolvente y purgar aire varias veces, mediante el pulsador de disolvente (*Figura I.9*, Solvent Flush) y el conmutador de aire de purga (Air Purge) del panel inferior del cuadro de control (*Figura I.9*).

### VACIADO DE RESINA Y LIMPIEZA CON DISOLVENTE

39. Vaciar de resina la máquina, colocando el tubo flexible de recirculación en el contenedor de suministro de material, sacando al aire el tubo de recogida de la bomba de material (manguera verde) y poniendo la máquina en recirculación hasta que no salga más resina.

### LIMPIEZA DEL CIRCUITO DEL EQUIPO

40. Colocar el tubo de recogida de la bomba de material en un contenedor de disolvente limpio y adecuado.
41. Colocar el tubo flexible de recirculación de material en un contenedor adecuado para recoger fluidos no reutilizables.
42. Colocar el tubo de recogida de la bomba de material en un contenedor de disolvente limpio y adecuado.
43. Colocar el tubo flexible de recirculación de material en un contenedor adecuado para recoger fluidos no reutilizables.
44. Girar el regulador de presión del motor de aire del panel frontal del cuadro de control, hasta el fondo de escala en sentido antihorario.
45. Conmutar la máquina a modo de recirculación.

46. Girar lentamente el regulador de presión del motor de aire, en sentido horario, hasta que el indicador muestre 0,7 bar o hasta que la bomba realice ciclos lentamente (*Figura I.2*).
47. La bomba debe realizar ciclos con disolvente limpio a través del sistema hasta el contenedor de fluidos sucios.
48. Finalizar la circulación de disolvente cuando éste aparezca razonablemente limpio en el contenedor de fluidos no reutilizables, poniendo en OFF el conmutador de recirculación.
49. Retirar el tubo de recogida de la bomba de material del recipiente del disolvente y secar muy bien.
50. Volver a poner la máquina en recirculación.
51. Detener la recirculación cuando el disolvente haya dejado de salir por el tubo flexible de recirculación.
52. Apagar el suministro principal de aire cerrando la llave de activación del aire a presión.
53. Desconectar el compresor de la corriente y purgar aire.
54. Desconectar el tubo flexible a la admisión de aire a presión situada junto a la llave amarilla de activación del aire a presión, de la zona lateral del panel de control.
55. Una vez endurecido el material en el molde, desconectar los dos tubos procedentes de la bomba de vacío de los orificios correspondientes en el molde.